



Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Physik
Professur Optische Spektroskopie und Molekülphysik

**Herstellung mikrostrukturierter
OTS-Monolagen auf Siliziumoxidoberflächen -
Tintenstrahlverfahren und
photothermische Desorption im Vergleich**

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Physiker

vorgelegt von
cand. phys. **Christian Belgardt**

geboren am 5. März 1982 in Plauen

Fachliche Betreuer: Dr. rer. nat. habil. Harald Graaf
Dr. rer. nat. Thomas Blaudeck

Gutachter: Prof. Dr. Christian von Borczyskowski
Prof. Dr. Peter Häussler

Tag der Ausgabe: 1. Februar 2011

Tag der Einreichung: 1. März 2012

Tag der Verteidigung: 21. März 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen.....	5
2.1	Siliziumoxidoberflächen	5
2.2	Selbstorganisierende OTS-Monolagen	7
2.2.1	Reaktionsmechanismus	9
2.2.2	Schichtbildung.....	11
2.2.3	Stabilität der Monolage	13
2.3	Oberflächencharakterisierung	15
2.3.1	Rasterkraftmikroskopie	15
2.3.2	Kontaktwinkelmessung	16
2.3.3	Oberflächenenergie und deren Bestimmung	19
3	Additive Strukturierung.....	23
3.1	Stand der Forschung.....	23
3.1.1	Tropfengeometrie	23
3.1.2	Verdunstende Tropfen.....	25
3.1.3	Verdruckbarkeit von Lösungen.....	30
3.2	Experimentelles	31
3.2.1	Substratpräparation.....	31
3.2.2	Videoauswertung.....	32
3.2.3	Druckvorgang	35
3.3	Ergebnisse und Diskussion	37
3.3.1	Lösungsmittel	37
3.3.2	Verdunstende Tropfen.....	39
3.3.3	Mesitylen als Lösungsmittel.....	42
4	Subtraktive Strukturierung	57
4.1	Stand der Forschung.....	57
4.1.1	Laserfokus	57
4.1.2	Photothermische Desorption	58
4.2	Experimentelles	62
4.2.1	Substratpräparation.....	62
4.2.2	Versuchsaufbau	63
4.2.3	Deposition von Nanopartikeln	67
4.3	Auswertung und Diskussion	68
4.3.1	Linienbreite	68

4.3.2 Deposition von Nanopartikeln	75
5 Zusammenfassung und Ausblick	77
Anhang	81
Self-assembled monolayers on silicon oxide	81
Chemical Modification of Substrate Surfaces by Silane Molecules	86
Videoauswertung (<i>MATLAB</i> [®] -Programm).....	97
Ansteuerung Verschiebetisch (<i>LabVIEW</i> [®] -Programm)	106
Leistungsverlust des Strukturierungsaufbaus	109
Literaturverzeichnis	111
Abbildungsverzeichnis	121
Tabellenverzeichnis	123
Danksagung	125
Selbstständigkeitserklärung	127

1 Einleitung

Die Oberflächeneigenschaften eines Festkörpers können bereits durch eine wenige Nanometer dicke monomolekulare Schicht aus organischen Molekülen verändert werden. Die systematische Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften durch diese Schichten wurde schon in den 1920er Jahren von *Langmuir* [1] anhand einer Wasseroberfläche untersucht. *Blodgett* [2] gelang die Übertragung dieser Filme aus amphiphilen Molekülen auf ein Trägermaterial. Allerdings ist die Stabilität dieser physisorbierten Monolagen aufgrund der fehlenden chemischen Bindung zur Oberfläche des Trägermaterials sehr begrenzt. Die spontane Selbstorganisation organischer Moleküle zu einer geordneten Oberflächenschicht konnte 1946 durch *Zisman* et al. [3] gezeigt werden. Diese als Self-Assembled Monolayers (SAM) bezeichneten Schichten zeichnen sich durch eine hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität aus. Im Jahre 1980 gelang *Sagiv* et al. [4] erstmals die Adsorption von Alkylsilanen auf hydroxylierten Oberflächen. Heute werden die SAMs zunehmend in alltäglichen Anwendungen eingesetzt. Diese ermöglichen die Passivierung, Funktionalisierung und Veränderung der Benetzbarkeit von Oxidoberflächen, aber auch Metallen. So werden organische Monolagen bereits zur Passivierung in organischen Halbleitern [5], als Schmierfilm in mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) [6], als Photolack (*Photoresist*) [7], in Sensoren [8], als Funktionsbaustein in gedruckten Schaltungen [9] und als Korrosionsschutz [10] eingesetzt.

Meist werden Monolagen organischer Moleküle mittels eines nasschemischen Bades durch Selbstorganisation aus einer Lösung auf Substratoberflächen adsorbiert [11; 12; 13; 14; 15; 16]. Zusätzlich ist eine Abscheidung aus der Dampfphase mit *Chemical Vapor Deposition* (CVD) [17] möglich. Die Schichten sind kostengünstig in der Herstellung, nicht zuletzt aufgrund der einfachen Präparation, da die nasschemische Abscheidung einer Monolage unter Normalbedingungen ohne spezielle Geräte möglich ist.

Gerade im Bereich der Mikroelektronik, in der gedruckte Schaltungen und organische Schaltkreise hergestellt werden, sind die Methoden zur lateralen Strukturierung der Schichten von Interesse, da diese die Charakteristik der Schaltkreise verbessern und deren Haltbarkeit erhöhen [18]. Als Bottom-up-Methode, bei der die Schicht selektiv auf eine Fläche aufgebracht wird, ist ein Mikrokontaktdruck-Verfahren (*microcontact printing* - μ CP) [19; 20; 21; 22; 23] geeignet. Photolithographie ermöglicht als Top-down-Variante die Strukturierung einer bereits bestehenden Monolage [24]. Beide Verfahren nutzen vorgefertigte Masken, deren Einsatz bei sich häufig ändernden Mustern hohe Kosten verursacht.

Eine maskenlose Methode zur Aufbringung von kleinen Flüssigkeitsmengen auf Oberflächen bietet das Tintenstrahldruckverfahren [25], wohingegen durch laserinduzierte photothermische Desorption eine subtraktive Bearbeitung einer homogenen Schicht ohne Maske erzielt werden kann [26]. Beide Verfahren werden in dieser Arbeit angewendet. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich aus der Kontaktlosigkeit der Methoden.

Jedoch wird durch das serielle Vorgehen mehr Zeit zur Strukturierung benötigt als bei den Verfahren, die durch die Masken eine gleichzeitige Bearbeitung großer Bereiche ermöglichen.

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist der Vergleich der beiden technologischen Ansätze miteinander, die hier zur Erzeugung von mikrostrukturierten Octadecyltrichlorsilan (OTS)-Schichten genutzt werden. Im Falle der Tintenstrahltechnik wird damit technologisches Neuland betreten.

Das an der Professur für optische Spektroskopie und Molekülphysik an der TU Chemnitz durgeführte Spezialisierungspraktikum zum Thema „Bestimmung der Oberflächenenergien von selbstorganisierenden Monolagen“ weckte das Interesse des Autors an SAMs. Seither wurde das Thema weiter verfolgt und mehrere Beiträge auf wissenschaftlichen Tagungen präsentiert. Im Anhang befinden sich zwei relevante Veröffentlichungen. Dies ist einerseits ein Aufsatz, erschienen in *Physica Status Solidi C*¹ (*PSSC*), welcher das Praktikumsthema noch einmal aufgreift und vertieft, und andererseits ein Tagungsbeitrag der *Printing Future Days*² (*PFD*), in dem die ersten Druckversuche mit einer OTS-Toluol-Lösungen dokumentiert sind.

Für den Teil dieser Arbeit, der die additive Methode behandelt, wurde versucht, die Abscheidung selbstorganisierender OTS-Monolagen aus dem chemischen Bad auf eine skalierbare, strukturierende additive Abscheidetechnologie zu übertragen. Hierfür wurde das bereits bei den *Printing Future Days* vorgestellte Tintenstrahl Druckverfahren genutzt. Um die Qualität der gedruckten Monolagen zu verbessern, wurde zunächst ein geeignetes Lösungsmittel ermittelt, bevor sowohl das Benetzungsverhalten als auch die Verdunstungsdauer der kleinen Tintentropfen ermittelt wurden.

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Verfahren zur subtraktiven Strukturierung ist auf die von *Hartmann et al.* [26] vorgestellte Methode der photothermischen Desorption zurückzuführen. Hier wurde die erzeugte Strukturbreite in Abhängigkeit der Parameter Leistung und Geschwindigkeit untersucht. Weiterhin sollte eine selektive Deposition von Nanopartikeln ermöglicht werden.

Diese Diplomarbeit gliedert sich in fünf Kapitel: Nach der Einleitung werden im zweiten Kapitel, den Grundlagen, die oberflächenchemischen Prozesse zur Herstellung einer Monolage vermittelt. Weiterhin werden die wichtigsten Methoden zur Oberflächencharakterisierung vorgestellt. In Kapitel 3 und 4, dem Hauptteil der Arbeit, werden das Tintenstrahlverfahren und die photothermische Desorption behandelt. Beide Abschnitte unterteilen sich nochmals in Stand der Forschung, Experimentelles und Auswertung. Mit Kapitel 5, der Zusammenfassung der Ergebnisse, dem Vergleich der angewendeten Verfahren sowie einem Ausblick, schließt die Arbeit.

¹ Veröffentlichung in *Physica Status Solidi C* mit dem Titel: „Self-assembled monolayers on silicon oxide“ (*Phys. Status Solidi C* 7, (2), 227–231 (2010)).

² Beitrag anlässlich der 3. *Printing Future Days* 2009 mit dem Titel: „Chemical Modification of Substrate Surfaces by Silane Molecules“, erschienen im Tagungsband (ISBN: 978-389700-108-4).

2 Grundlagen

2.1 Siliziumoxidoberflächen

Um eine Modifikation an einer Oberfläche vorzunehmen, beispielsweise eine chemische Anbindung von Molekülen, ist die Kenntnis der Beschaffenheit dieser von großer Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wird ein Alkylsilan an eine plane thermisch gewachsene Siliziumoxidschicht von 100 nm angebunden mit dem Ziel, eine möglichst homogene und geschlossene Monolage zu bekommen. Dieser Selbstorganisationsmechanismus wird nicht zuletzt von der Oberflächenchemie beeinflusst.

Bereits bei der Herstellung und durch den Kontakt mit Wasser aus der Umgebungsluft entstehen Hydroxylgruppen (Silanol- und OH-Gruppen) auf der Siliziumoxidoberfläche. Eine Reaktionsgleichung der Hydroxylation lautet:

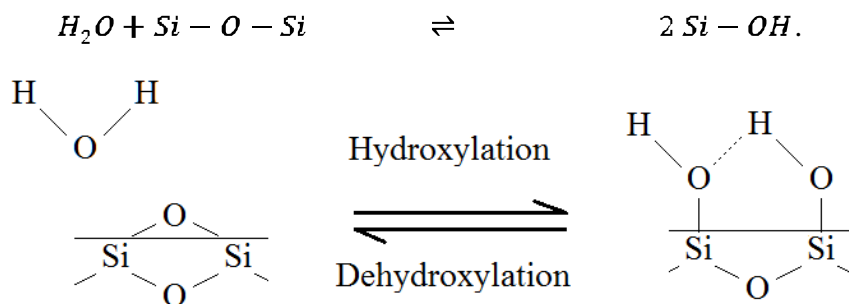


Abb. 1: Beispiel einer Hydroxylation und Dehydroxylation auf Siliziumoxid.

Die Existenz dieser Silanolgruppen konnte 1950 mit Hilfe der Infrarotspektroskopie erstmals direkt nachgewiesen werden [27]. Ist die Oberfläche nicht mit Silanolgruppen gesättigt, so sind je nach Anzahl der OH-Gruppen pro Siliziumatom verschiedene Konstellationen möglich (Abb. 2).

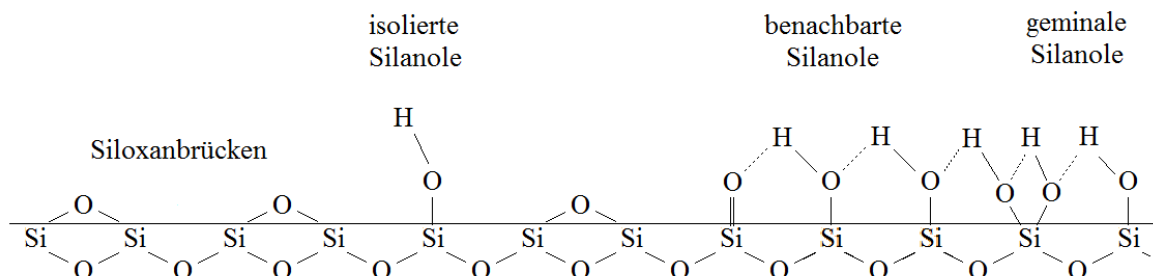


Abb. 2: Silanolgruppenkonstellationen, die auf Siliziumoxid möglich sind. Die Oberfläche des Oxids wird durch die Linie angedeutet. Gepunktete Linien sind Wasserstoffbrücken [28]

An dehydroxylierten Flächen treten hauptsächlich Siloxanbrücken auf, welche durch einzelne isolierte Silanole unterbrochen sein können. Zwischen benachbarten Silanolgruppen (*vicinale* Silanole) bilden sich stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen aus. Sind mehrere Hydroxylgruppen an einem Siliziumatom angebunden, wird von *geminalen* Silanolen gesprochen [29; 30]. Diese treten nur selten in stark übersättigten Bereichen auf, welche beispielsweise durch Wasserkontakt hervorgerufen werden [31]. Die Verteilung der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche ist nicht gleichmäßig, sondern heterogen. Es gibt also Inseln mit hoher Silanolgruppendichte und Bereiche mit wenigen isolierten OH-Gruppen.

Untersuchungen ergaben, dass die durchschnittliche Anzahl der OH-Gruppen auf der Oberfläche bei ca. $5 \cdot 10^{14}$ Hydroxyl-Molekülen pro cm^2 liegt [32; 33; 34]. Hier wird von einer hydrophilen Oberfläche gesprochen [35]. Auf der Grenzfläche befindet sich zusätzlich ein dünner Wasserfilm von 1-1,5 nm Dicke [36]. Diese Hydrathülle wird aus der Luftfeuchte der Umgebung adsorbiert und ist je nach Temperatur und Feuchte bis zu mehreren Monolagen dick. Bei dehydroxyliertem SiO_2 hingegen ist aufgrund seiner Hydrophobizität kein Wasserfilm vorhanden [35].

Die Silanolgruppendichte kann über die Behandlung des Substrates eingestellt werden. Um die Dichte zu erhöhen, kann eine Hydroxylation mit einer stark oxidierenden Säure durchgeführt werden. Üblicherweise wird hierfür Peroxoschwefelsäure (*Piranha*), eine Mischung aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, genutzt. Das Substrat lässt sich auch auf weniger aggressive Weise, durch Kochen in Wasser, hydroxylieren. Allerdings dauert diese Methode länger.

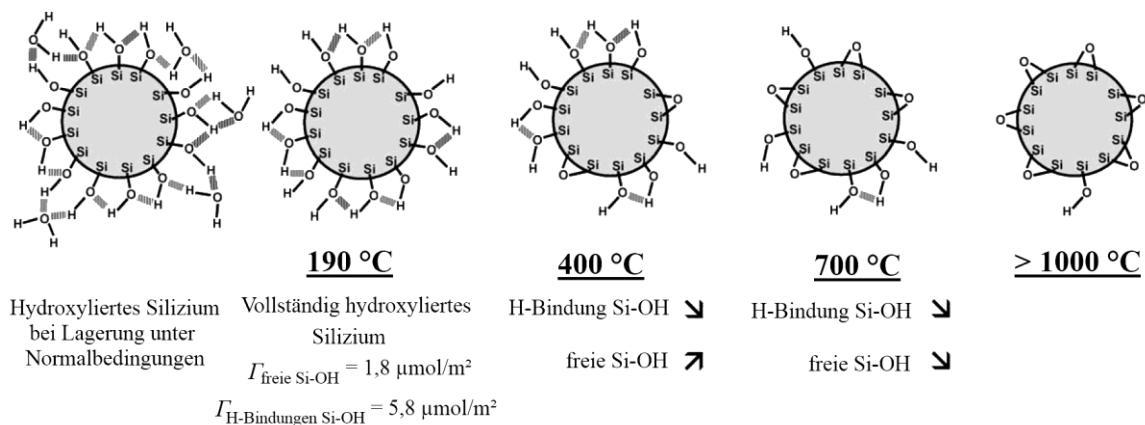


Abb. 3: Temperaturabhängige Dehydroxylationsstufen von Siliziumoxid (aus Dugas et al. [37]).

Um die OH-Gruppendichte zu verringern, also eine Dehydroxylation (Abb. 1) durchzuführen, kann das Siliziumoxid sowohl in Luft als auch im Vakuum getempert werden [28] (Abb. 3). Bereits bei einer Temperatur von 25 °C beginnt allmählich das adsorbierte Wasser von der Oberfläche zu desorbieren. Bei 190 °C ist die Hydrathülle komplett

entfernt. Steigt die Temperatur weiter, werden zunächst die dicht beieinanderliegenden Silanolgruppen, entsprechend der Dehydroxilation (Abb. 1), in Siloxanbrücken umgewandelt (Abb. 2). Bei einer Temperatur von 400 °C existieren nur noch Siloxanbrücken und isolierte OH-Gruppen. Die Dehydroxilation kann zu diesem Zeitpunkt noch leicht rückgängig gemacht werden, denn die schwach gedehnten Brücken können durch Chemisorption von Wasser wieder aufgespalten werden [38]. Um die isolierten Silanole zu entfernen wird eine höhere Temperatur benötigt. Dadurch wird eine Oberflächendiffusion der Hydroxylgruppen aktiviert. So ist es möglich, dass zwei OH-Gruppen zueinander gelangen und durch Abspaltung von Wasser eine sehr stabile Siloxanbrücke bilden [38]. Um die Silanole vollständig zu entfernen wird eine Temperatur von mindestens 1200 °C benötigt, allerdings sind dabei unerwünschte Umbildungen des Siliziumoxids zu kristallinen Hochtemperaturmodifikationen wie Cristobalit oder Trydimit möglich [29].

Auf der SiO₂-Oberfläche befinden sich durch die Silanolgruppen Ladungsfallen (traps), die Elektronen binden können [39]. Das beeinflusst beispielsweise die Charakteristik eines auf der Oberfläche aufgetragenen Halbleiterbauelementes. Diese Fallen können durch eine Passivierung mit einer selbstorganisierenden Monolage neutralisiert werden. Für eine schnelle und gleichmäßige Anbindung einer solchen Schicht sind eine maximale Silanolgruppendichte [40] und das Vorhandensein von Wasser, vorzugsweise als dünner Oberflächenfilm an der Grenzfläche, entscheidend. Zusätzlich beeinflusst die Flächenladungspolarität den Prozess [41]. Im Folgenden wird auf die Problematik der SAMs näher eingegangen.

2.2 Selbstorganisierende OTS-Monolagen

Durch Selbstorganisation gebildete molekulare Monoschichten (*Self-Assembled Monolayer* - SAM) können, trotz der Dicke von wenigen Nanometern, die Eigenschaften einer Oberfläche gezielt verändern. Die Entdeckung des Grundprinzips wurde bereits 1946 von Zisman et al. [3] publiziert. Sie fanden heraus, dass sich bestimmte polare Moleküle, die in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst sind, auf einer Oberfläche zu einer Monoschicht anordnen. Dabei chemisorbieren zuerst die polaren Kopfgruppen der amphiphilen Moleküle auf der Oberfläche, gefolgt von einer zweidimensionalen Organisation der hydrophoben Schwanzgruppen durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen. Im Jahre 1980 übertrugen Sagiv et al. [4] dieses Prinzip auf Alkylsilane. Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, der kostengünstigen Herstellung und der steigenden Bedeutung dieser Monolagen in der Halbleiterindustrie nimmt die Anzahl der Publikationen seither zu (Abb. 4).

Mit diesen selbstorganisierenden Monoschichten können die Eigenschaften der beschichteten Fläche neben der Wahl der Endgruppe des Silans und der Länge der Molekülkette [42] auch durch Mischung mehrerer Silane eingestellt werden [4; 22; 43].

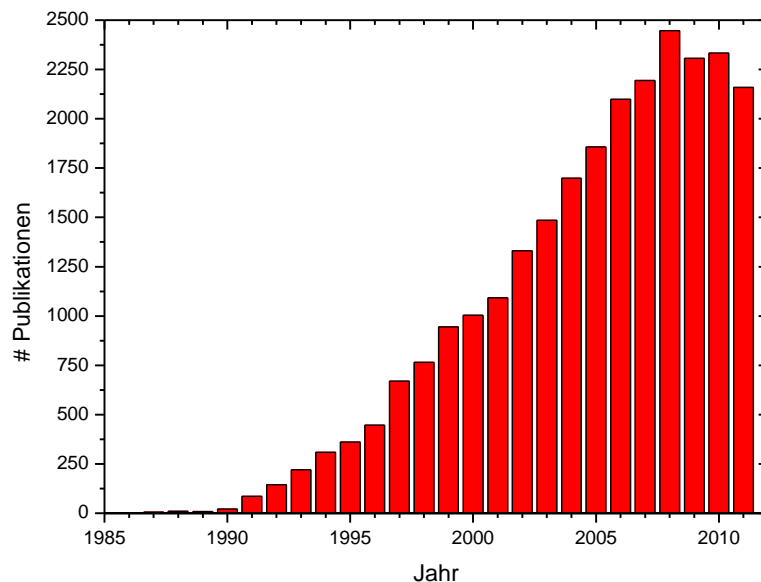


Abb. 4: Anzahl der Publikationen pro Jahr zum Thema SAMs. Suchergebnisse für Topicsuche nach „Self-Assembled Monolayer“ bei *Web of Science* (Januar 2012).

Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden nur Einkomponenten-SAMs aus dem Alkylsilan Octadecyltrichlorsilan (OTS) erzeugt (Abb. 5). Hierbei handelt es sich um ein sehr häufig genutztes und gut erforschtes Silanmolekül [4; 44]. Durch die langen Alkylketten und Methylendgruppen werden die OTS-Monolagen sehr hydrophob. In der Literatur werden solche Monolagen auch als Octadecylsiloxan-Monolagen (ODS-Monolagen) bezeichnet [11; 14; 45; 46; 47], die jeweiligen Autoren benennen die Schicht nach dem Produkt der Bildungsreaktion. Die Mehrzahl der Publikationen und diese Arbeit beschränken sich auf die Namensgebung nach dem Edukt der Reaktion, also OTS.

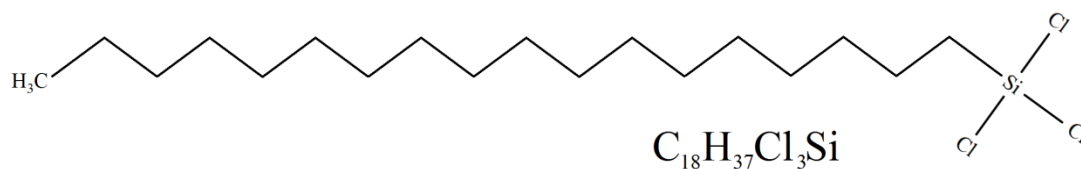


Abb. 5: Struktur- und Summenformel von Octadecyltrichlorosilan (OTS).

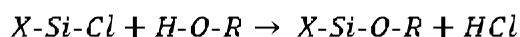
Alkylsilane lassen sich an vielen Oxidschichtsubstraten [44] anbinden. Beispiele hierfür sind Siliziumoxid, Aluminiumoxid [14], Germaniumoxid [48], Quarz, Glas und Glimmer. Weiterhin ist eine Anbindung an Zinkselenid und Gold [49] möglich.

Ebenso vielfältig sind die Abscheidemethoden. Neben dem üblicherweise verwendeten nasschemischen Bad werden auch die Abscheidung aus der Dampfphase mit CVD [17] und Mikrokontaktdruck [19-23] verwendet.

2.2.1 Reaktionsmechanismus

In Forschungsarbeiten wird hauptsächlich versucht, eine möglichst homogene, geschlossene und hoch geordnete Schicht mit geringer Defektdichte zu erzielen. Dabei ist die Substratoberfläche komplett von Silan-Molekülen bedeckt, deren Alkylketten parallel zueinander ausgerichtet sind und dadurch die dichteste Packung ergeben. Um dieses Ziel zu erreichen, ist die genaue Kenntnis des Mechanismus nötig, der das Schichtwachstum bestimmt. Die Schichtbildung ist sehr komplex und von zahlreichen Parametern abhängig [11; 42]. Bei einer nasschemischen Abscheidung sind neben den bereits in Abschnitt 2.1 angesprochenen Oberflächenbedingungen insbesondere die Wahl des Lösungsmittels [16; 44; 50; 51; 52], die Konzentration des Silans [16; 50; 53], der Wassergehalt [42; 53; 54], das Alter (Polymerisationsgrad) [54] und die Temperatur [13; 42; 50] der Beschichtungslösung entscheidend. Zusätzlich variieren die Ergebnisse je nach Desorptionsmethode [44] und Feuchtigkeitsgrad der Reaktionsumgebung [34]. Die Parameter sind teils miteinander verknüpft [11] und können folglich nur sehr schwer getrennt voneinander betrachtet werden. Beispielsweise hat die Umgebungsluftfeuchte einen Einfluss auf den Wassergehalt in der Lösung und somit auch auf den Polymerisationsgrad der gelösten Silane, da diese zur Aggregatebildung neigen. Eine kleine Änderung einer oder mehrerer Variablen kann zu einem ganz anderen Ergebnis führen. Die Komplexität des Themas schlägt sich in scheinbar widersprüchlichen Thesen in der Literatur nieder. So ist zum Beispiel abhängig von den Reaktionsparametern sowohl von einem adsorptionsgesteuerten [48] als auch von einem diffusionsgesteuerten [55; 56] Mechanismus der Bindungsreaktion einer OTS-Monolage zu lesen. Allerdings handelt es sich hierbei um Untersuchungen mit unterschiedlichen Reaktionsparametern, sodass die verschiedenen Mechanismen keinen wirklichen Widerspruch darstellen. Schlussendlich sind die Reaktionsbedingungen von erheblichem Interesse, die zu guten und reproduzierbaren Ergebnissen führen.

Als Ausgangssituation für die Bildungsreaktion ist einerseits eine hohe Silanolgruppendichte und andererseits das Vorhandensein von Wasser notwendig (Abb. 6a). Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



Dabei steht X für den Rest des Silanmoleküls. Diese nukleophile Substitutionsreaktion zeigt die Möglichkeiten der Kopfgruppe des Alkylchlorsilans auf. Denn ist der Rest R

ein Wasserstoffatom, so handelt es sich um eine Hydrolyse (Abb. 6b). Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass R für ein Siliziumatom der Oberfläche oder ein hydroxyliertes Alkylsilan steht. Dann bildet sich eine Siloxanbrücke aus.

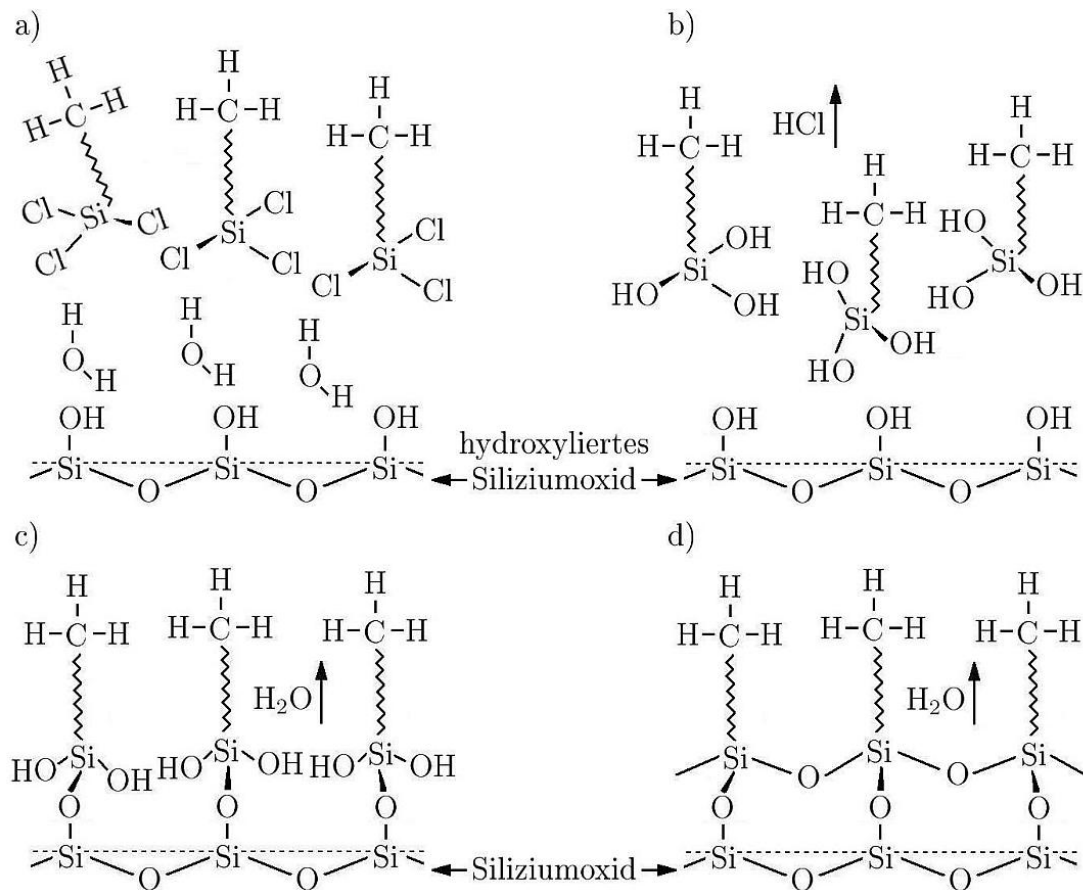


Abb. 6: Reaktionsmechanismus zur Bildung einer OTS-Monolage
(aus C. Krasselt [57]).

Nach der Chemisorption mehrerer Silane auf der Oberfläche, können bei benachbarten Molekülen die seitlichen OH-Gruppen durch Abspaltung von Wasser zu lateralen Si-O-Si Bindungen reagieren [34]. Dabei handelt es sich um die sogenannte Vernetzung (Abb. 6d). Die spontane Anordnung der Moleküle nebeneinander in einer kompakten Monoschicht wird durch die *Van-der-Waals*-Kräfte zwischen den hydrophoben Alkylketten begünstigt [4]. Je länger die Kette des Silans, umso größer ist die Wechselwirkung und umso schneller ist der Selbstorganisierungsprozess [12].

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr von der Wassermenge abhängig. Ist der Wassergehalt zu hoch, polymerisieren die hydroxylierten Silane bereits in der Lösung und bilden Klumpen, wodurch keine einzelnen Alkylsilanmoleküle mit der Oberfläche reagieren können. Bei zu niedrigem Wassergehalt hingegen verläuft die Hydrolyse zu lang-

sam. Dadurch ist die Anzahl der adsorptionsfähigen Moleküle in der Lösung begrenzt und die Monolagenbildung unvollständig [16]. Pro OTS-Molekül werden zur vollständigen Hydrolyse drei Wassermoleküle benötigt. Allerdings verläuft dann die Hydrolyse zu schnell und die Silane aggregieren, bevor sie auf der Oberfläche adsorbieren können [12]. Die Feuchte der Umgebung beeinflusst auch den Wassergehalt der Lösung [34]. Findet das Schichtwachstum in einer abgeschlossenen Stickstoffatmosphäre statt, wird es verlangsamt. Jedoch aggregieren die Silanmoleküle nicht so schnell und die Lösung ist länger haltbar. Der Wassergehalt in der Lösung kann beispielsweise durch eine *Karl-Fischer-Titration* [12] bestimmt oder mittels eines Molekularsiebs der Porenweite 4 Å [12] minimiert werden. Trotz dieser Möglichkeiten ist es in einer Luftumgebung nahezu unmöglich, die Wassermenge der Lösungsmittel genau zu kontrollieren [17].

2.2.2 Schichtbildung

Zahlreiche Beobachtungen des Schichtwachstums mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) zeigten, dass sich auf der Oberfläche zunächst Inseln bilden [11; 13; 15; 54; 58]. Zu Beginn physisorbieren OTS-Moleküle auf dem Siliziumsubstrat und diffundieren auf der Oberfläche. Es bilden sich zwei verschieden große Inseltypen [15] (Abb. 7): kleine, runde Inseln mit einem Durchmesser von 0,1 µm, welche einen scharfen Rand haben, und deutlich größere Inseln mit einer verzweigten Form. Letztere deuten auf ein diffusionsbegrenztes Wachstum hin. Die Inseln haben mit 2,5 nm bereits die Höhe der endgültigen Monolage. An den Rändern der großen Inseln können die mobilen Moleküle eingefangen werden [55], sodass mit steigender Tauchzeit auch die durchschnittliche Inselgröße zunimmt und gleichzeitig die Gesamtzahl der Inseln abnimmt. Das heißt, die kleinen Inseln lösen sich zu Gunsten der großen Inseln auf, indem die OTS-Moleküle in Richtung derer Ränder diffundieren. Dieser Bildungsmechanismus ist mit der Oswald-Reifung vergleichbar [15], da sich die Inseln durch Austausch von aggregierten Spezies bilden (vergleiche Abschnitt 3.1.2). Erst nach Abschluss des Wachstumsprozesses bilden die Moleküle ihre Vernetzung [59].

Die Auswertung der Inselgrößen aus den AFM-Untersuchungen zeigt anfangs ein Schichtwachstum linear mit der Zeit bis zu einer Inselbedeckung von 75 % (Abb. 8). Danach geht das Wachstum in eine langsame Sättigung über. Diese Inselbildung ist nur unterhalb der kritischen Temperatur T_c zu beobachten. T_c wird hauptsächlich durch die Alkylkettenlänge bestimmt und entspricht im Falle von OTS $(28 \pm 4)^\circ\text{C}$ [13]. Oberhalb von T_c wird die Silanisierung beschleunigt [60] und es entstehen viele große Cluster, die auf der Oberfläche adsorbieren. Durch die Vergrößerung des *Van-der-Waals*-Radius der Alkylketten können sich diese nicht mehr parallel nebeneinander anordnen. Somit kann keine kompakte und hochgeordnete Monolage ausgebildet werden [61].

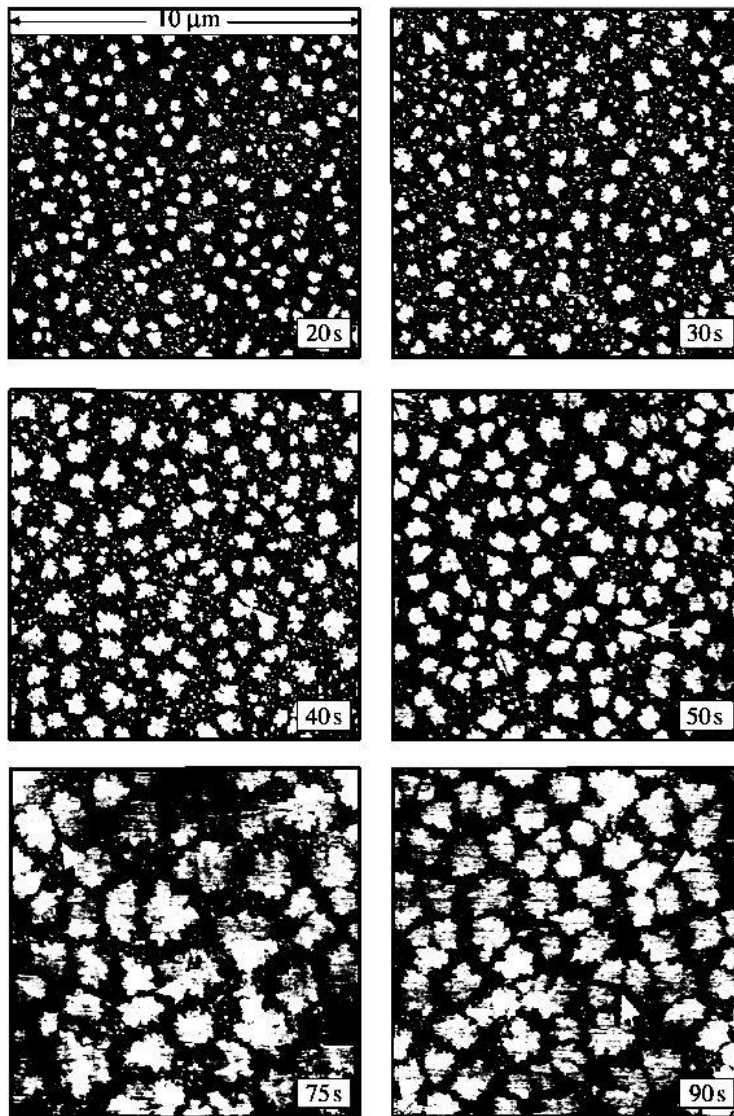


Abb. 7: AFM-Bilder von Siliziumsubstraten mit Inseln (Grafik aus *Balgar et al.* [15]).
Nach Tauchen für die jeweilige Zeitspanne in eine 5 mM Lösung OTS in Toluol (aus *Balgar et al., Surface Science, 2003, 532–535, 963–969*).

Der Wasserkontaktwinkel ist ein gutes Maß für die Güte der Monolage. So kann anhand des Winkels die Bedeckung der Oberfläche berechnet werden. Dazu wird das Gesetz von *Cassie* [62] verwendet, mit dem die Oberflächenfraktion für eine Zweikomponentenfläche berechnet werden kann. Der Bedeckungsgrad χ_b der Komponente B auf der Oberfläche mit Mischbedeckung und dem daraus resultierenden Kontaktwinkel θ kann mit Hilfe der Kontaktwinkel θ_a und θ_b , welche einer reinen Bedeckung der Komponenten A und B entsprechen, über die Gleichung

$$\chi_b = \frac{\cos \theta - \cos \theta_a}{\cos \theta_b - \cos \theta_a} = \frac{\cos \theta - \cos \theta_{SiO_2}}{\cos \theta_{OTS} - \cos \theta_{SiO_2}} \quad (1)$$

bestimmt werden [17]. Dafür wird der Wasserkontaktwinkel der vollständigen Monolage θ_{OTS} und der reinen SiO_2 -Oberfläche θ_{SiO_2} benötigt. Für eine kompakte und hochgeordnete OTS-Monolage ergibt sich ein Wasserkontaktwinkel von rund 110° [34; 63]. Der Wasserkontaktwinkel für eine reine Siliziumsubstratoberfläche schwankt zwischen 10° und 50° , da dieser stark vom Hydroxilationsgrad und damit von der Silanolgruppendichte an der Oberfläche abhängt. Diese Werte können zusätzlich aufgrund der Oberflächenrauheit variieren.

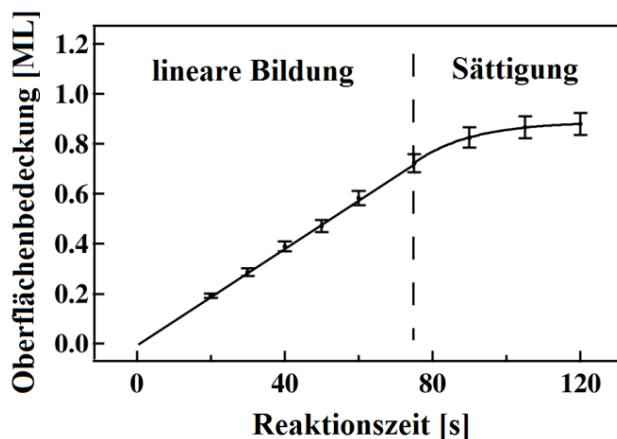


Abb. 8: Inselbedeckung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (modifiziert aus Balgar et al. [15]). Bestimmt aus den AFM-Messungen in Abb. 7. mit Modellanpassung der Autoren.

Die theoretische Dicke einer OTS-Monolage, die sich aus der Projektionslänge der Bindungen ergibt, beträgt 2,62 nm [34]. Dabei befinden sich die Moleküle in der Konfiguration „all trans“. Hier sind alle Alkylketten parallel zueinander ausgerichtet und in einem Winkel von $109,5^\circ$ zur Oberfläche angeordnet. Der experimentell mit Ellipsometrie, AFM und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmte Wert von 2,6 nm stimmt gut damit überein [16; 58].

2.2.3 Stabilität der Monolage

Alkylsilanmonolagen zeichnen sich durch eine hohe chemische, thermische und zeitliche Stabilität aus, jedoch kann es in basischen Medien durch Hydrolyse zur Zerstörung der Si-O Bindungen kommen [34]. Eine OTS-Monolage ist gegenüber organischen Lösungsmitteln und heißem Wasser unempfindlich [64].

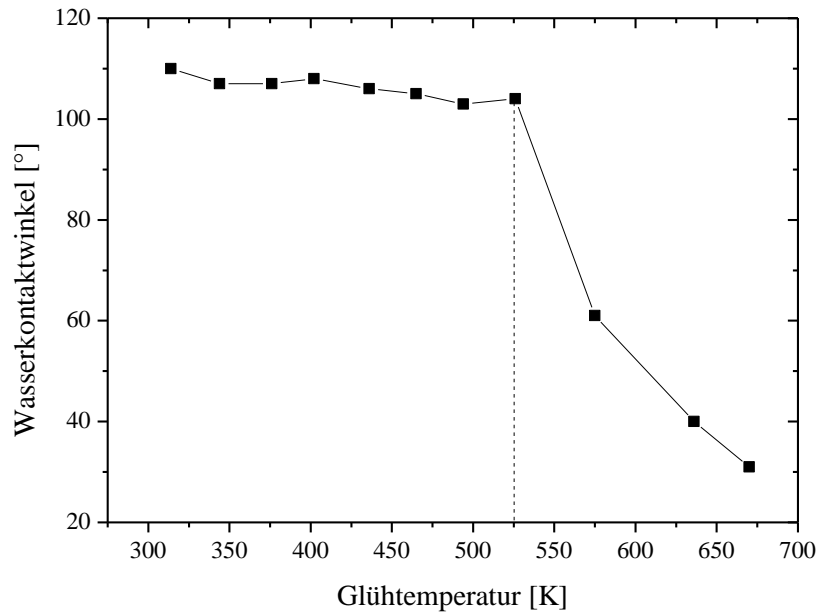


Abb. 9: Thermische Stabilität einer OTS-Monolage (modifiziert aus *Kulkarni et al.* [65]). Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei 525 K beginnt die Monolage zu oxidieren, vollständige Dekomposition bei 675 K.

Die thermische Stabilität einer Alkylsilanmonolage hängt nicht von der Bindungsstärke der Silanolbrücken ab, denn diese bestehen bis 1100 K. Bevor diese Temperatur erreicht wird, beginnen sich die Si-C und C-C Bindungen aufzulösen. Im Fall von OTS-Monolagen in einer Luftatmosphäre beginnt die Oxidation der Schicht bei 520 K. Erhöht sich die Temperatur weiter, degradiert die Monolage, bis diese bei 675 K komplett entfernt ist (Abb. 9). Dies ist etwa durch die Absenkung des Wasserkontaktwinkels auf 30 °, der einer blanken Siliziumoxidfläche entspricht, zu belegen [65].

2.3 Oberflächencharakterisierung

Um die Eigenschaften einer mit OTS beschichteten Oberfläche zu bestimmen, kann man sich verschiedener mikroskopischer und makroskopischer Messmethoden bedienen. Die Oberflächenenergie lässt sich nur indirekt, beispielsweise über den Kontaktwinkel, bestimmen. Im Folgenden soll auf die wesentlichen in dieser Arbeit verwendeten Messverfahren und Berechnungsmethoden eingegangen werden.

2.3.1 Rasterkraftmikroskopie

Mit einem Rasterkraftmikroskop, kurz AFM (*atomic force microscope*), kann die Oberfläche einer Probe mit einer maximalen Auflösung bis in den Subnanometerbereich abgebildet werden.

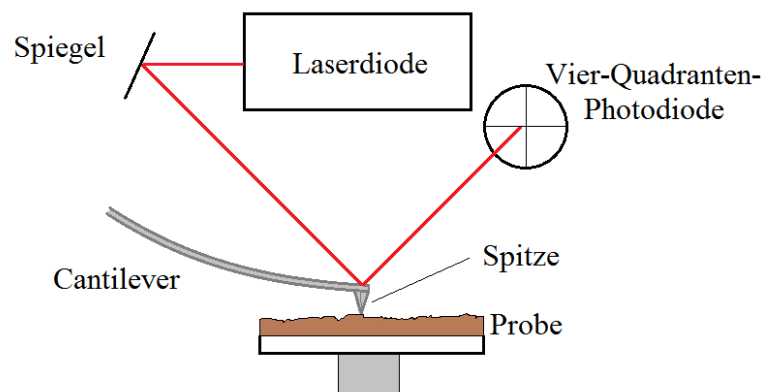


Abb. 10: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

Das AFM besteht im Wesentlichen aus einem Laser, dessen Strahl von einer Blattfeder (*Cantilever*) reflektiert und von einer Vier-Quadranten-Photodiode detektiert wird (Abb. 10). Der Cantilever hat auf der Probenseite eine wenige Nanometer breite Messspitze, mit der die Oberfläche der Probe abgetastet wird. Typischerweise wird die zu untersuchende Fläche mittels Piezoantrieb in X- und Y-Richtung verschoben, wobei sich der Cantilever durch die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Spitze verbiegt. Die Krümmung wird durch die Photodiode detektiert und über eine Auswertungssoftware wird ein Abbild der Oberfläche generiert. Zusätzlich zur Topographie können auch Härte und Zusammensetzung der Probe ermittelt werden.

Es wird zwischen verschiedenen Betriebsmodi unterschieden, jedoch ist für diese Arbeit nur der kontaktlose Modus von Bedeutung. Dabei kommt die Messspitze nicht mit der Oberfläche in Berührung, sondern schwingt mit einer Frequenz nahe ihrer Resonanz über der Probe. Das Abbild wird nur aus den attraktiven beziehungsweise repulsiven Wechselwirkungen zwischen Cantileverspitze und Substrat erstellt. Der Vorteil dabei

ist, dass die Probe durch die Messung nicht verändert wird, andererseits ist durch den Abstand die Auflösung begrenzt und Oberflächenverunreinigungen wie zum Beispiel Wasser werden mitgemessen. Weitere Modi sind zum Beispiel der Kontaktmodus und der dynamische Modus. Beide bieten eine bessere Auflösung, jedoch werden weiche Oberflächen durch Berührungen der Spitze geschädigt.

Mit einem Rasterkraftmikroskop kann auch die Oberflächenenergie bestimmt werden. Dazu muss eine spezielle Messmethode, die Kraft-Abstands-Spektroskopie (*force distance spectroscopy* - *FDS*), genutzt werden. Hierbei werden die attraktiven und repulsiven Kräfte zwischen Probe und Spitze bestimmt und daraus die Adhäsionskraft ermittelt.

Die im Verlauf der Arbeit gezeigten AFM-Bilder sind mit einem Rasterkraftmikroskop der Firma *Anfatec Instruments AG* aufgenommen worden. Die höchstmöglichen Auflösungen des Gerätes betragen in z-Richtung 0,026 nm und in x-y-Richtung 0,19 nm bei einem maximalen Scanbereich von (55x55) μm^2 . Die Wellenlänge des Lasers liegt bei 670 nm.

2.3.2 Kontaktwinkelmessung

Eine einfache makroskopische Untersuchungsmethode zur Oberflächenbeschaffenheit bietet die Kontaktwinkelmessung. Mit ihr lassen sich Rückschlüsse auf Heterogenität, Polarität, Oberflächenrauheit und Oberflächenenergie ziehen. Meist wird als Testfluid Wasser genutzt, denn mit Hilfe des Wasserkontaktwinkels können Aussagen über Hydrophilie, Rauheit und Polarität der Oberfläche gemacht werden.

Zur Oberflächencharakterisierung durch Kontaktwinkelmessung ist die Interaktion zwischen festem, flüssigem und gasförmigem Medium von großer Bedeutung. Denn nur durch die Wechselwirkungen an den Grenzflächen lassen sich Kenntnisse über die Beschaffenheit der zu untersuchenden Fläche gewinnen.

Die Benetzbarkeit einer Oberfläche wird durch die Grenzflächenspannungen der beteiligten Medien an den Phasengrenzen beeinflusst. Die Oberflächenspannung γ wird über die Kraft F senkrecht zur Fläche A durch die Gleichung

$$\gamma = \frac{\partial F}{\partial A}_{T,V} \quad (2)$$

definiert und entspricht der Kraft pro Fläche, die zur Oberflächenvergrößerung aufgewendet werden muss. Dabei sind die vorherrschende Temperatur T und das Volumen V konstant. Zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit wirken attraktive Kohäsionskräfte, deren Wirkung sich im Inneren eines Flüssigkeitsvolumens kompensiert, jedoch an der

Grenzfläche zu einer anderen Phase eine nach innen gerichtete Kraft hervorruft (Abb. 11).

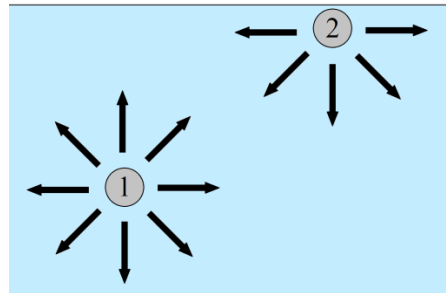


Abb. 11: Schema der Kohäsionskräfte auf Teilchen. 1) in einer Flüssigkeit: Kräfte kompensieren sich, 2) an der Phasengrenze: nach innen gerichtete resultierende Kraft.

Die am Rand befindlichen Teilchen haben, verglichen mit denen inmitten der Flüssigkeit, eine erhöhte potentielle Energie. Dadurch ist es für flüssige Medien energetisch günstig, die Anzahl der an der Oberfläche befindlichen Moleküle zu minimieren. Dieser Mechanismus bewirkt die Kontraktion von Flüssigkeiten zu sphärischen Formen, die auf Oberflächen Kontaktwinkel aufweisen.

Die Methoden zur Kontaktwinkelbestimmung von Oberflächen sind sehr vielfältig, jedoch ist aufgrund der Einfachheit und Genauigkeit die sogenannte Methode des ruhenden Tropfens (*Sessile Drop-Methode*) gebräuchlich. Dabei wird ein Flüssigkeitstropfen eines definierten Volumens auf eine Oberfläche gebracht. Dieser spreitet, bis an der Dreiphasengrenze zwischen Festkörper, Flüssigkeitstropfen und Gas ein Kräftegleichgewicht aus den Oberflächenspannungen γ_L der Flüssigkeit und γ_S der Oberfläche sowie γ_{LS} der Grenzflächenspannung entsteht (Abb. 12).

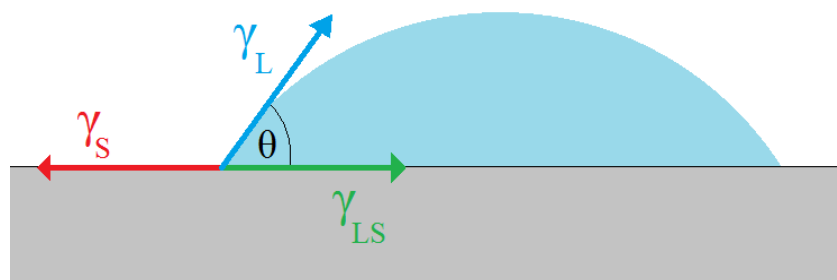


Abb. 12: Schematische Darstellung des *Youngschen* Gleichgewichts: Der Kontaktwinkel θ resultiert aus dem Gleichgewicht der Oberflächenenergie γ_S , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_L und der Grenzflächenspannung γ_{LS} an der Dreiphasengrenze.

Der Winkel zwischen Tangente an der Tropfenkontur im Dreiphasenpunkt und der Oberfläche heißt Kontaktwinkel θ . Der Zusammenhang zwischen den Oberflächenspannungen und dem Kontaktwinkel wird durch die *Youngsche Gleichung*

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L} \quad (3)$$

beschrieben [66]. Dabei wird die geringe Wechselwirkung zwischen Gasphase und Oberfläche vernachlässigt.

Bei gleicher Flüssigkeit und zunehmender Oberflächenenergie wird der Kontaktwinkel kleiner. Abhängig vom resultierenden Kontaktwinkel kann man von partieller Benetzung ($\theta < 90^\circ$) oder partieller Entnetzung ($\theta > 90^\circ$) sprechen (Abb. 13). Die zwei unerreichbaren Idealfälle sind die vollständige Benetzung, hier ist der Kontaktwinkel 0° , und die vollständige Entnetzung. Letztere liegt vor, wenn sich die Oberfläche und der Flüssigkeitstropfen nur in einem Punkt berühren (Kontaktwinkel 180°).

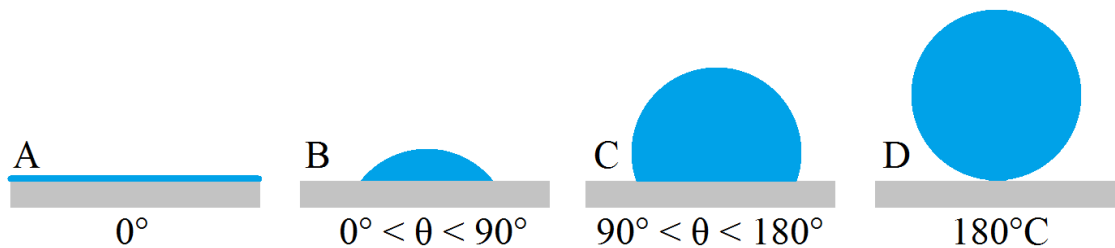


Abb. 13: Die möglichen Benetzungsfälle in schematischer Darstellung.

A: vollständige Benetzung, **B:** partielle Benetzung,
C: partielle Entnetzung, **D:** vollständige Entnetzung.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen wurden das Kontaktwinkelmessgerät *OCA20* der Firma *DataPhysics* nebst Auswertungssoftware *SCA20* genutzt. Um die Kontaktwinkel zu messen, wurde die oben beschriebene Methode des ruhenden Tropfens verwendet.

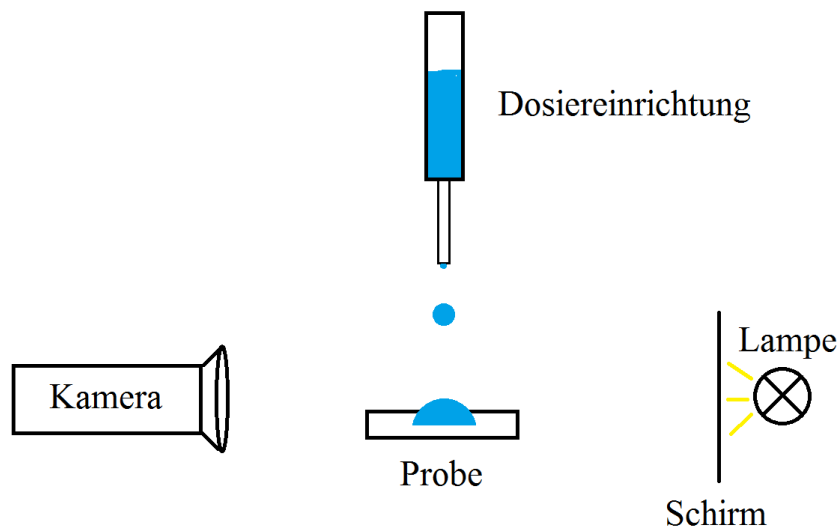


Abb. 14: Schematischer Aufbau des Kontaktwinkelmessgerätes *OCA20*

Dabei wird über eine Dosiereinrichtung ein einzelner Tropfen einer Testflüssigkeit auf die Oberfläche gebracht, dessen Umrisse vor einem hellen Schirm mittels einer *CCD*-Kamera aufgenommen und einer Bildverarbeitungssoftware zugeführt werden (Abb. 14). Sämtliche Kontaktwinkelvermessungen wurden bei Raumtemperatur unter Normalbedingungen durchgeführt ($T = 25 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$, $RH = 40 \pm 5 \%$).

Die Oberflächenenergie kann über den Kontaktwinkel bestimmt werden. Dieser Zusammenhang und die Berechnungsmethode werden im folgenden Abschnitt erläutert.

2.3.3 Oberflächenenergie und deren Bestimmung

Die Oberflächenenergie ist das Maß für die Energie, die benötigt wird, um eine Oberfläche eines Materials zu verändern. Der Energieaufwand ist durch die Wechselwirkung der Oberflächenmoleküle untereinander bestimmt. Somit ist die Oberflächenenergie eine Größe, die die Kräfte zwischen den Molekülen an der Oberfläche charakterisiert. Bei Flüssigkeiten entspricht die Oberflächenenergie der Oberflächenspannung und ist damit leicht zu bestimmen. Im Falle eines festen Körpers ist die Oberflächenenergie nur indirekt, zum Beispiel mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen, zu bestimmen.

Die Arbeit, die verrichtet werden muss, um einen Tropfen von der Oberfläche zu entfernen, heißt Adhäsionsarbeit W_a . Diese lässt sich aus dem *Youngschen* Gleichgewicht (Abb. 12) ableiten.

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Kombiniert mit der *Young*-Gleichung (3) ergibt sich:

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Diese Adhäsionsenergie wird hauptsächlich von Dipolwechselwirkungen an der Phasengrenze zwischen Festkörper und Flüssigkeit bestimmt. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Festkörperoberfläche trotz des Aufbringens der Flüssigkeit unverändert bleibt, also keine Korrosion oder Lösungsvorgänge eintreten.

Es gibt permanente und induzierte Dipole, welche auf verschiedene Weise wechselwirken können (Abb. 15). Wasser zum Beispiel ist ein Molekül mit einem permanenten Dipolmoment. Dies beruht auf der asymmetrischen Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei derartigen Molekülen werden aufgrund der positiven und negativen Pole der Dipole von Dipol-Dipol-Kräften bestimmt (Abb. 15 A). Nähern sich ein polares und ein unpolares Molekül an, so wird in dem unpolaren Teilchen ein Dipolmoment induziert. Daraus resultiert auch hier eine intermolekulare Anziehungskraft (Abb. 15 B). Durch Verformungen der Elektronenverteilung eines Moleküls kann ein momentaner Dipol entstehen. Dieser induziert wiederum in angrenzenden Molekülen ein Dipolmoment. Die Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen wird auch Dispersionswechselwirkung genannt (Abb. 15 C).

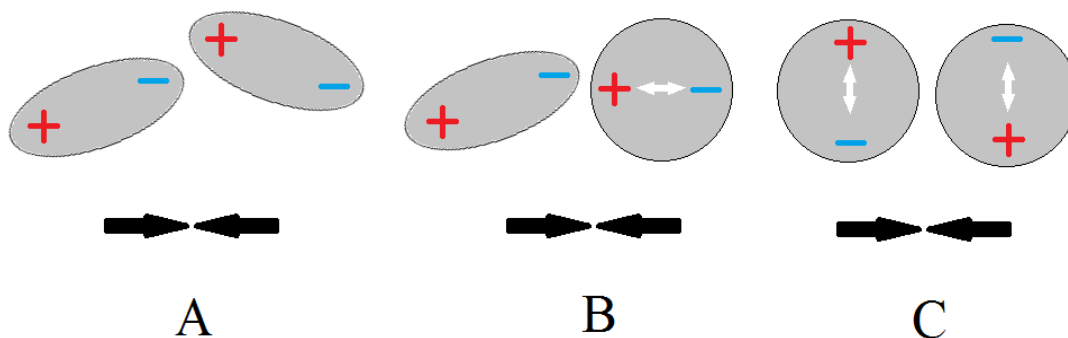


Abb. 15: Wechselwirkungen zwischen permanenten und induzierten Dipolen
(A: zwischen zwei permanenten Dipolen; **B:** zwischen permanentem und induziertem Dipol; **C:** zwischen momentanem und induziertem Dipol)

Wechselwirkungen, an denen permanente Dipole beteiligt sind, lassen sich als polar zusammenfassen. Interaktionen zwischen induzierten Dipolen hingegen werden als disperse Wechselwirkungen bezeichnet. Durch diese Einteilung der Kräfte kann die Adhäsionsarbeit in polare und disperse Anteile zerlegt werden:

$$W_a = W_a^{polar} + W_a^{dispers} . \quad (6)$$

Dispersionswechselwirkungen treten an jeder Phasengrenze auf, sie werden durch den dispersiven Anteil der Adhäsionsarbeit beschrieben. Der polare Anteil hingegen tritt nur auf, wenn polare Moleküle an der Grenzfläche vorhanden sind. Analog zur Adhäsionsarbeit gilt auch für die Grenzflächenenergie γ_i :

$$\gamma_i = \gamma_i^{polar} + \gamma_i^{dispers} . \quad (7)$$

Schlussendlich setzt sich W_a aus einer Funktion der einzelnen Anteile der Grenzflächenenergien der beiden Phasen 1 und 2 zusammen:

$$W_a = f(\gamma_1^{polar}, \gamma_2^{polar}) + f(\gamma_1^{dispers}, \gamma_2^{dispers}) . \quad (8)$$

Die Oberflächenenergie eines Materials kann aus folgendem thermodynamischen Zusammenhang hergeleitet werden. So gilt für ein System mit veränderlicher Oberfläche:

$$dF = -S dT - pdV + \gamma dx . \quad (9)$$

Hierbei ist dF die freie Energie, S die Entropie, dT die Temperaturänderung und pdV die Volumenarbeit. Um die Oberfläche um einen infinitesimalen Betrag dx zu verändern, wird die Energie

$$dW = \gamma dx \quad (10)$$

benötigt. Hier entspricht γ der Oberflächenenergie. Da jedes System zu einem Zustand höchster Gesamtentropie strebt, verringert sich damit seine freie Energie. Wenn sich also bei konstantem Volumen und gleichbleibender Temperatur die Oberfläche verkleinert, nimmt die freie Energie des Systems ab. Aus diesem Grund sind Oberflächen stets bestrebt zu kontrahieren. Beispielsweise zieht sich ein Tropfen ohne äußere Einflüsse immer zu einer Kugel zusammen.

Die ersten Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie wurden von *Zisman* [67] und *Fowkes* [68] in den 1960er Jahren entwickelt. Seither wurden etliche genauere und speziellere Berechnungsmethoden vorgestellt. Das Verfahren nach *Owens*, *Wendt*, *Rabel* und *Kaelble* (*OWRK*) [69] hat sich aufgrund seiner Vielseitigkeit etabliert. Dabei wird ähnlich wie bei *Fowkes* die Energie in einen dispersiven Anteil d und in einen polaren Anteil p zerlegt. Zur Ermittlung von polarem und dispersivem Anteil dienen die folgenden Überlegungen. Der Methode von *Owens* und *Wendt* ist die Gleichung:

$$W_a = 2 \overline{\gamma_S^p * \gamma_L^p} + 2 \overline{\gamma_S^d * \gamma_L^d} . \quad (11)$$

zugrunde gelegt [69]. In Kombination mit Gleichung (5) ergibt sich:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \overline{\gamma_S^p} * \gamma_L^p + 2 \overline{\gamma_S^d} * \gamma_L^d. \quad (12)$$

Durch Umstellen ergibt sich eine Geradengleichung $y = m \cdot x + b$ der Form:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2 \gamma_L^d} = \overline{\gamma_S^p} \cdot \frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d} + \overline{\gamma_S^d}. \quad (13)$$

Zunächst werden die Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten [70] mit bekannten polaren und dispersiven Oberflächenspannungen bestimmt und in ein Diagramm $\overline{\gamma_L^p}/\gamma_L^d$ über $\gamma_L(1 + \cos \theta)/(2 \gamma_L^d)$ aufgetragen.

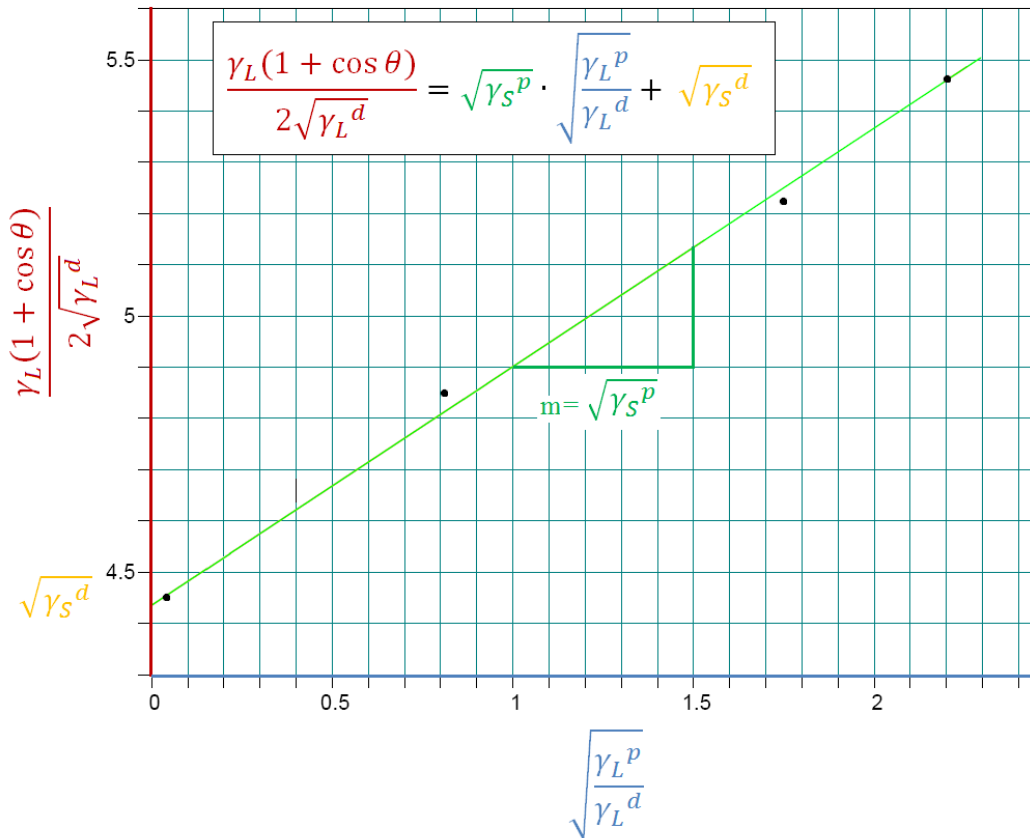


Abb. 16: Berechnung des dispersiven und polaren Anteils der Oberflächenspannung nach OWRK. Die Punkte sind beispielhaft für unterschiedliche Flüssigkeiten.

Nach Durchführung einer linearen Regression können aus dem Quadrat des Anstieges m der Geraden der polare Anteil γ_S^p und aus dem Quadrat des Schnittpunktes der Ordinate der disperse Anteil γ_S^d der Oberflächenenergie berechnet werden (Abb. 16) [71].

3 Additive Strukturierung

3.1 Stand der Forschung

Um mit einer Bottom-up-Methode eine strukturierte molekulare Schicht abzuscheiden, wird üblicherweise die Lösung mittels Mikrokontaktdruck [19-23] aufgebracht. Dafür werden Stempel benötigt, die für jedes Muster neu angefertigt werden müssen. Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit besteht darin, die Abscheidung selbstorganisierender OTS-Monolagen aus dem chemischen Bad auf eine skalierbare, strukturierende additive Abscheidetechnologie zu übertragen. Die Wahl fiel auf ein Tintenstrahldruckverfahren. Dabei handelt es sich um ein piezobetriebenes Verfahren, mit dem Einzeltropfen generiert werden können (*drop-on-demand inkjet printing*). Die Vorteile dieser Methode sind durch ein kontaktloses Abscheiden und frei formbare Muster (Pattern) gegeben. Bei der OTS-Schichtbildung handelt es sich also um eine Desorption von Silan-Molekülen aus verdunstenden Lösungsmitteltropfen.

Zum besseren Verständnis der Vorgänge beim Drucken beschäftigt sich dieser Teil der Arbeit unter anderem mit den Grundlagen der Verdunstung von Lösungsmitteltropfen. Die Literatur zum Thema Tropfenverdunstung ist vielschichtig. *Butt* et al. [72] benutzen einen Tintenstrahldrucker, um 250 pl große Wassertropfen auf einer AFM-Blattfeder zu applizieren. Aus deren Biegung wurde die zeitliche Veränderung des Volumens bestimmt. *Erbil* et al. [73; 74] beobachteten das Verdunstungsverhalten von Tropfen verschiedener Flüssigkeiten von mehreren hundert Nanolitern Größe auf superhydrophoben Oberflächen und verglichen bekannte Verdunstungsmodelle. *Hu* und *Larson* [75; 76] untersuchten den Materialstrom im Volumen und das Depositionsverhalten sowie die Dampfkonzentration in der Umgebung von Tropfen mit einem Volumen von einem halben Mikroliter.

Beim Drucken mit dem in dieser Arbeit verwendeten *Fujifilm Dimatix DMP 2831*-Tintenstrahldrucker werden Tropfen mit einem Volumen von 10 pl auf einer sehr hydrophilen Oberfläche deponiert. Bei diesem Versuch ist sowohl das Benetzungsverhalten als auch die Verdunstungsdauer der Tropfen von Interesse. In diesem Kapitel wird überprüft, inwiefern sich die in der Literatur vorgestellten Modelle auf dieses System übertragen lassen.

3.1.1 Tropfengeometrie

Um die Vorgänge beim Tintenstrahldrucken verstehen zu können, ist es wichtig, Berechnungen an kleinen Tropfen vorzunehmen. Jeder Flüssigkeitstropfen nimmt aufgrund seiner Oberflächenspannung eine energetisch günstige Form an. Ist der Tropfen kleiner als 40 mg, entspricht seine Form einer Kugel, denn die Gravitation hat keinen

Einfluss auf die Tropfenform [74]. Das Volumen der Tropfen des hier verwendeten Druckers beträgt nominell 10 pl und liegt damit deutlich unter der Grenze. Befindet sich so ein kleiner Tropfen auf einer Oberfläche, entspricht seine Form einer Kugelkappe (Kugelkalotte). Der Radius der Kugelkappe ist von der Benetzung der Flüssigkeit auf der Oberfläche abhängig, welche sich im Kontaktwinkel niederschlägt.

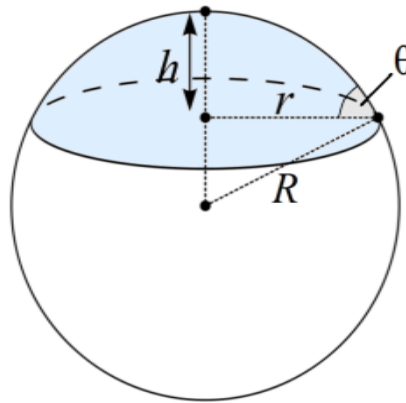


Abb. 17: Kugel mit Kugelkappe.

Das Volumen V und die Oberfläche A einer Kugel sind durch die Gleichungen (14) und (15) gegeben.

$$V = \frac{4}{3}\pi * R^3 \quad (14)$$

$$A = 4\pi * R^2 \quad (15)$$

Durch Umstellen der Gleichung (14) lässt sich der Kugelradius R für ein Volumen berechnen.

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (16)$$

Die Kugelkappe kann mit den zusätzlichen Parametern Höhe h , Kontaktradius r und Kontaktwinkel θ beschrieben werden (Abb. 17). Der geometrische Zusammenhang zwischen den Radien, dem Kontaktwinkel und dem Volumen gilt zu jeder Zeit [73]:

$$r = R \sin \theta \quad (17)$$

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V}{\pi * (1 - \cos \theta)^2 * (2 + \cos \theta)}} \quad (18)$$

Die Höhe des Tropfens über der Oberfläche ist mit

$$h = R(1 - \cos \theta) = r \tan \frac{\theta}{2} \quad (19)$$

gegeben und über den Kontaktwinkel mit den beiden Radien verknüpft. Jeder als Kugelkalotte geformte Tropfen lässt sich über zwei der vier Parameter in Gleichung (19) charakterisieren. Mit dem Kontaktradius und der Höhe lassen sich die Oberfläche und das Volumen der Kugelkalotte durch die Gleichungen (20) und (21) berechnen.

$$A = 2\pi * R * h = \pi * (r^2 + h^2) \quad (20)$$

$$V = \frac{\pi}{6} * h * 3r^2 + h^2 \quad (21)$$

3.1.2 Verdunstende Tropfen

Jede Flüssigkeit verdunstet nur, solange die Atmosphäre in der unmittelbaren Nähe nicht mit dem Dampf eben dieser Flüssigkeit gesättigt ist. Ist dies doch der Fall, entspricht der vorherrschende Druck in der Umgebung dem flüssigkeitstemperaturabhängigen Dampfdruck. An der Phasengrenze gibt es immer einen Verdunstungsmassenstrom m_v und einen Kondensationsmassenstrom m_k zwischen dem gasförmigen Medium mit der Dichte ρ_g und dem flüssigen Medium mit der Dichte ρ_f . Befinden sich beide Phasen miteinander im Gleichgewicht, gilt [77]:

$$m_v = m_k. \quad (22)$$

Demnach verdunsten alle Lösungsmitteltropfen in einer ungesättigten Luftatmosphäre. Die Verdunstungsgeschwindigkeit ist flüssigkeitsspezifisch und hängt von mehreren Parametern wie beispielsweise Temperatur, Luftdruck, Größe der Flüssigkeitsoberfläche und Sättigungsdampfdruck ab. Der maximale Verdunstungsmassenstrom m_v kann mit der *Hertz-Knudson*-Gleichung [77]

$$m_v = \frac{\overline{m^*}}{2\pi k_B} \cdot \frac{P_{sat} T}{T} \quad (23)$$

berechnet werden. Dabei entspricht $P_{sat}(T)$ dem temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck, k_B der Boltzmannkonstante, T der Temperatur und m^* der Masse eines Moleküls. Der tatsächliche Nettostrom der Teilchen ergibt sich aus der Summe der beiden entgegengesetzten Massenströme und legt je nach Vorzeichen fest, ob es sich um eine Verdunstung oder Kondensation handelt.

Kleine Tropfen auf Oberflächen haben die Form von Kugelkappen (vergleiche Abschnitt 3.1.1), mit einem Kontaktwinkel und Kontaktradius. Für diese Tropfen gibt es zwei reine Verdunstungsformen [78]: Verdunstung unter konstantem Kontaktwinkel bei sich verschiebender Kontaktlinie (Kontaktwinkelverdunstung) sowie Verdunstung mit festhaftender (auch als gepinnt bezeichneter) Kontaktlinie bei abnehmendem Kontaktwinkel. Letzterer Fall tritt häufig bei polaren Flüssigkeiten auf, da diese stärker mit der Oberfläche wechselwirken. Darüber hinaus gibt es Mischformen, bei denen gleichzeitig Kontaktwinkel und Kontaktradius abnehmen [78] oder sich die beiden reinen Formen abwechseln (englisch: *Stick-Slip Motion*) [75].

Bei einer Verdunstung mit konstantem Kontaktradius verringern sich sowohl der Kontaktwinkel als auch die Tropfenhöhe linear mit der Zeit [73; 79; 80]. Handelt es sich hingegen um eine unpolare Flüssigkeit mit benetzendem Verhalten, also Kontaktwinkeln kleiner 90° , bleibt der Kontaktwinkel konstant und sowohl das Quadrat des Tropfenradius als auch das Quadrat der Tropfenhöhe nimmt linear mit der Zeit ab [73]. Weiterhin wurde für die Variable Volumen zur Potenz $2/3$ über der Zeit ein lineares Verhalten festgestellt. In diesem Fall stimmt die Modellvorstellung einer Diffusion der Flüssigkeitsteilchen von einer exakten Kugeloberfläche in die Umgebung [78] mit den experimentell ermittelten Werten gut überein [73].

Der zeitliche Verlauf der Volumenänderung dV eines Tropfens auf einer Oberfläche ist durch

$$-\frac{dV}{dt} = \frac{4\pi RD}{\rho} c_k - c_\infty f \theta \quad (24)$$

gegeben [73]. Dabei sind t die Zeit, R der Tropfenradius, D die Diffusionskonstante, ρ die Flüssigkeitsdichte, c_k die Dampfkonzentration an der Kugeloberfläche und c_∞ die Dampfkonzentration in großer Entfernung. Das negative Vorzeichen zeigt eine Abnahme des Volumens an. Die Funktion des Kontaktwinkels der Kugelkalotte $f \theta$ kann einen Wert zwischen null für kleine Kontaktwinkel und maximal eins für einen Kontaktwinkel von 180° annehmen. Dadurch wird die jeweilige Kugelkappenform des Tropfens im Vergleich zu einem Kugeltropfen berücksichtigt. Für den Kurvenverlauf der Funktion gibt es in der Literatur mindestens drei verschiedene Lösungen [78; 81; 82] (Abb. 18).

Rowan et al. [81] nehmen einen rein radialen Dampfkonzentrationsgradienten der Form $c_\infty - c_k / R$ an und dessen Näherung liefert für Kontaktwinkel nahe 90° gute Ergebnisse. Einen ähnlichen Ansatz wählen Bourges-Monnier und Shanahan [82], allerdings wählten Sie keinen konstanten Gradienten, sondern entwickelten eine realistischere Lösung für das Konzentrationsgefälle. Dennoch divergiert die Funktion bei kleinen Kontaktwinkeln.

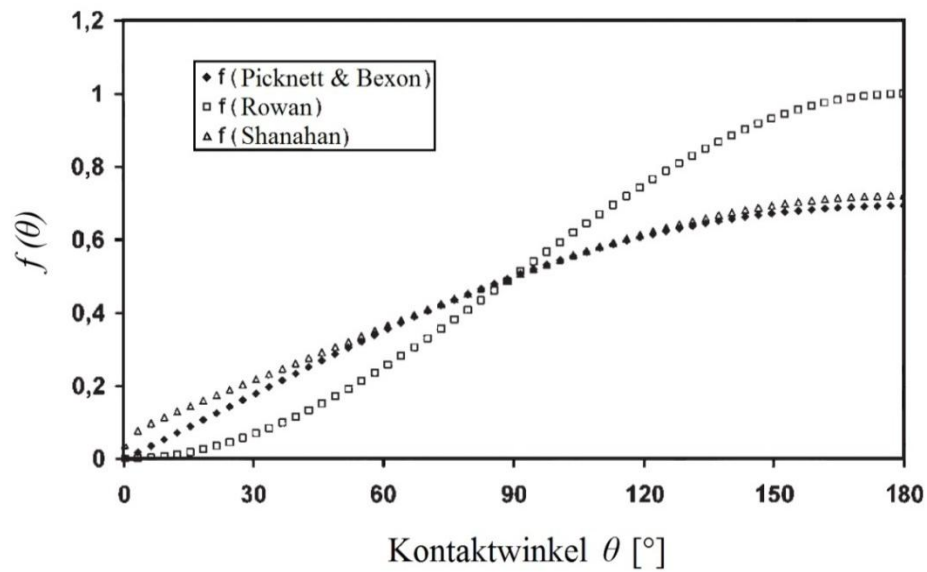


Abb. 18: Lösungen der Funktionen $f(\theta)$ (modifiziert aus Erbil et al. [73]).

Picknett und Bexon [78] konnten mit Hilfe der Analogie zwischen diffusivem Fluss und elektrostatischem Potential eine exakte Lösung

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \frac{C}{R} \quad (25)$$

ableiten. Dabei setzen sie die Tropfenoberfläche mit einem isolierten und leitenden Körper von konvexer Form gleich [73]. C entspricht somit der Kapazität der Tropfenoberfläche, die durch Anwendung der Stromfunktionen entsteht. Das empirisch angepasste Polynom für den Bereich $0^\circ \leq \theta < 10^\circ$ lautet [78]:

$$\frac{C}{R} = 0,6366 \cdot \theta + 0,09591 \cdot \theta^2 - 0,06144 \cdot \theta^3 \quad (26)$$

In der vorliegenden Arbeit werden nur Tropfen mit einer konstanten Kontaktwinkelver-dunstung betrachtet, wodurch $f(\theta)$ einen festen numerischen Wert besitzt.

Nach Integration der Differentialgleichung (24) ergibt sich:

$$V^{2/3} = V_0^{2/3} - \frac{2}{3} K \cdot f(\theta) \cdot t \quad (27)$$

Die Geradengleichung mit den Variablen Volumen V_0 zum Zeitpunkt $t \rightarrow 0$ und dem Volumen V zum Zeitpunkt $t \rightarrow t$ enthält die zeit- und volumenunabhängige Konstante K :

$$K = \frac{4\pi^{2/3} \sigma^{1/3} D (c_k - c_\infty)}{\rho (1 - \cos\theta)^{2/3} (2 + \cos\theta)^{1/3}} \quad (28)$$

Mit der Gleichung (27) und der Kenntnis von V_0 und θ ist es möglich, den linearen zeitlichen Verlauf des Volumens zu bestimmen. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass es sich um eine Verdunstung mit konstantem Kontaktwinkel und konstanter Temperatur handelt. Weiterhin wird von einer ungesättigten Umgebung ausgegangen, da sonst keine Verdunstung erfolgen würde.

Bei sehr kleinen Tropfen tritt ein weiterer nicht zu vernachlässigender Effekt auf. Mit sinkendem Tropfenradius und der daraus resultierenden Oberflächenkrümmung vergrößert sich der Dampfdruck [83; 84]. Das mechanische Gleichgewicht zwischen einer gekrümmten Flüssigkeitsfläche und deren Druck wird durch die *Young-Laplace-Gleichung*

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (29)$$

beschrieben. Mit der Gleichung lässt sich der Druck Δp , der durch die Oberflächenkrümmung hervorgerufen wird, aus der Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit und dem Krümmungsradius r bestimmen. Diese Beziehung kann aus Volumenarbeit, die zur Veränderung der Oberfläche benötigt wird, hergeleitet werden. Handelt es sich um eine ebene Grenzfläche, das heißt, der Krümmungsradius geht gegen unendlich, entspricht der Gesamtdruck dem Dampfdruck der Flüssigkeit unter den Umgebungsbedingungen, da der zusätzliche Dampfdruck gleich Null ist. Jedoch nimmt der Dampfdruck mit sinkender Tropfengröße und damit steigendem Krümmungsradius zu. Durch Umformung und Integration der Gleichung (29) ergibt sich mit

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma}{r} \frac{V_M}{RT} = \frac{2M\gamma}{RT\rho r} \quad (30)$$

die *Kelvin-Gleichung* [84], mit der es möglich ist, den aufgrund der Oberflächenkrümmung des Tropfens erhöhten Sättigungsdampfdruck p zu berechnen. Dabei entspricht p_0 dem normalen Dampfdruck über einer ungekrümmten Flüssigkeitsoberfläche, R der idealen Gaskonstante, T der Temperatur und V_M dem molaren Volumen ($V_M = M/\rho$, M molare Masse, ρ Dichte). Durch die Dampfdruckerhöhung kommt es zu einer beschleunigten Verdunstung der Flüssigkeitstropfen. Dieser Effekt tritt nicht nur bei kleinen Tropfen, sondern auch bei Dampfbläschen in einer Flüssigkeit auf. Dabei wird durch die entgegengesetzte Krümmung der Blasenoberfläche der Gleichgewichtsdampfdruck in der Blase gegenüber dem Druck über einer ebenen Flüssigkeitsfläche verringert. Es ist ebenfalls dieser Effekt, der die Löslichkeit von kleinen Teilchen beeinflusst. Ein gutes Beispiel hierfür ist das Inselwachstum einer OTS-Monolage (vergleiche Abschnitt 2.2.2): Die kleinen Inseln werden aufgrund der erhöhten Löslichkeit nach und nach kleiner und lösen sich auf, während die großen Inseln weiter wachsen. Der Kurvenver-

lauf der prozentualen Änderung des Dampfdruckes für Wassertropfchen beziehungsweise -bläschen ist in Abbildung 19 aufgetragen.

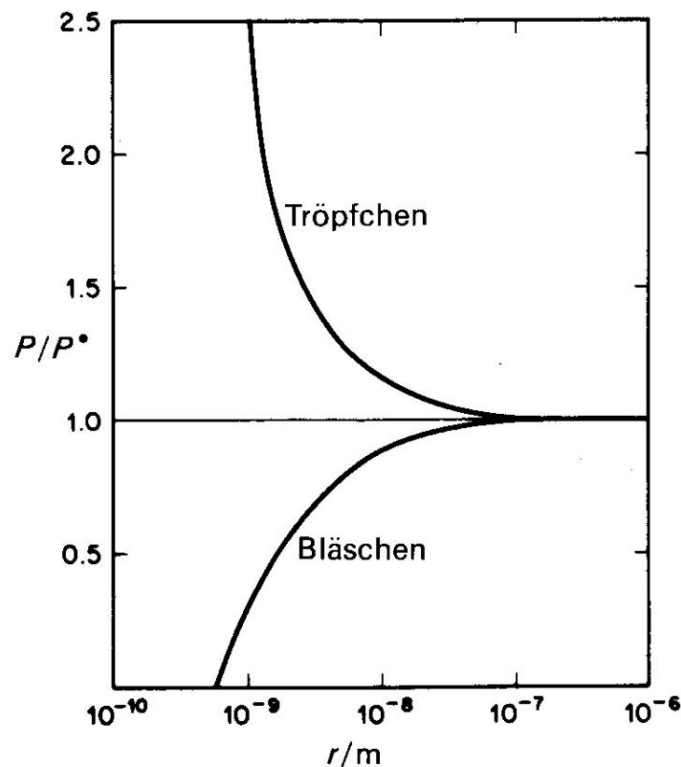


Abb. 19: Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Oberflächenkrümmung (aus W. Moore [84]). Nach Kelvin-Gleichung berechneter Kurvenverlauf für sphärische Wassertropfchen beziehungsweise -bläschen.

Bei einem Wassertropfen von 1 μm Radius ergibt sich bereits eine Steigerung des Dampfdruckes um ein Promille, bei 10 nm bereits um 11 Prozent [83]. Zu erklären ist dies durch die steigende Asymmetrie der Kräfte, die aufgrund der abnehmenden Anzahl der Nachbarn auf die Teilchen an der Grenzfläche wirken (vergleiche Abschnitt 2.3.2).

Der Verdunstungsprozess makroskopischer Tropfen wurde bereits mehrfach mit optischen Methoden [73; 81; 82] und hochpräzisen Mikrowaagen [79] untersucht. Die Schwierigkeit bei den optischen Untersuchungsmethoden an Tropfen im Bereich von Pico- und Nanolitern besteht in der möglichen Heterogenität der Oberfläche, weshalb sich die Kontaktwinkel an einem Tropfen unterscheiden können. Hierbei ist ein elliptischer Fit der Tropfenkontur genauer. Um diese Inhomogenität zu überwinden, kann das Tropfenvolumen verringert werden. Jedoch ist die Beobachtung umso schwieriger, je kleiner die Tropfen sind, da eine sehr große Vergrößerung – und aufgrund der schnellen Verdunstung – eine hohe zeitliche Auflösung notwendig sind. Weiterhin ist es möglich, mit Hilfe eines AFM-Cantilevers als Spannungssensor die Verdunstung von Mikrotropfen zu untersuchen [72].

3.1.3 Verdruckbarkeit von Lösungen

Nicht unerwähnt bleiben soll ein weiterer Aspekt bei der additiven Beschichtung von Oberflächen durch Tintenstrahldrucken. Nicht jedes Lösungsmittel ist zum Verdrucken mittels eines Tintenstrahldruckers geeignet. Die Schwierigkeit besteht darin, mit der Druckerdüse einen wohldefinierten Tropfen zu erstellen. Der Tropfen entsteht aufgrund der Oberflächenspannung (vergleiche Abschnitt 2.2.3) an der Düse, sobald im Düsenkanal der Druck mit Hilfe eines Piezos oder durch thermische Einwirkung erhöht wird und die Lösung aus der Düsenöffnung gepresst wird. Dabei entsteht zuerst ein konvexer Meniskus, der einen Flüssigkeitsfaden hinterherzieht. Dieser reißt abhängig von den Eigenschaften der Flüssigkeit unterschiedlich schnell ab. Dabei kann es zur Bildung von Satelliten (ein zweiter Tropfen, siehe Abb. 20d) oder unförmigen Tropfen kommen, die dann die Qualität des Druckergebnisses beeinträchtigen.

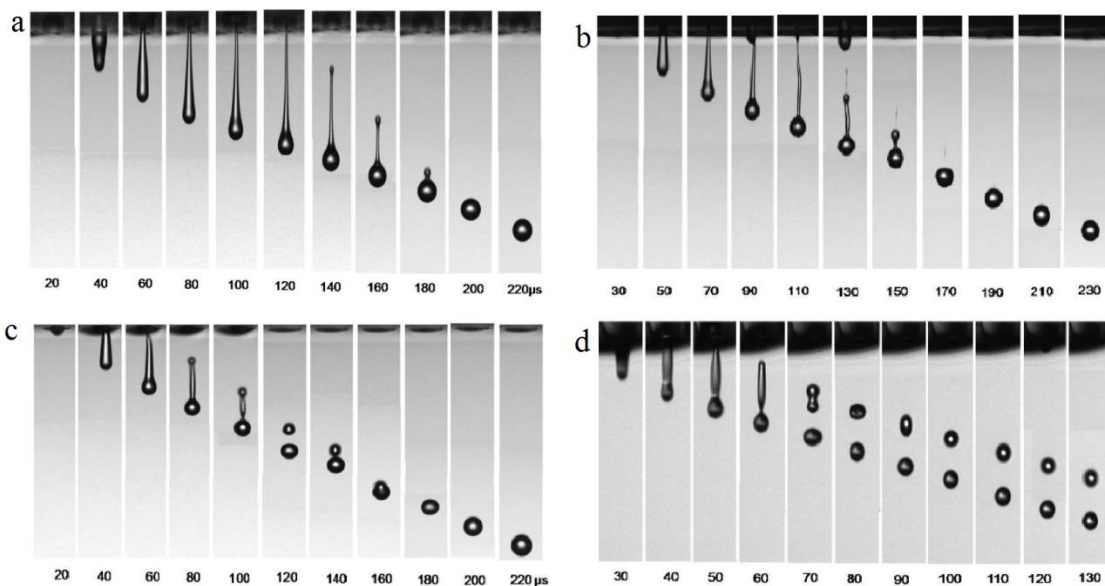


Abb. 20: Sequenzen der Tropfenbildung an der Düsenöffnung (modifiziert aus *Jang et al.* [85]). Für eine Piezospannung von $U = 25 \text{ V}$ und verschiedene Z -Werte der Tinte **a)** $Z = 2,17$. **b)** $Z = 4,08$. **c)** $Z = 6,57$. **d)** $Z = 17,32$.

Um anhand der Flüssigkeitseigenschaften eine Prognose über deren Verdruckbarkeit zu bekommen, kann die Z -Zahl berechnet werden. Diese dimensionslose Größe ist wie folgt definiert:

$$Z := \frac{\overline{\alpha \rho \gamma}}{\eta} = \frac{N_{Re}}{N_{We}} = \frac{1}{\phi h}. \quad (31)$$

Z kann aus dem Düsenradius a , der Dichte ρ , der Oberflächenspannung γ und der Viskosität η der Flüssigkeit berechnet werden [85]. Dies geht wahlweise auch über die reziproke *Ohnesorge-Zahl* Oh , welche aus der *Reynoldszahl* N_{Re} und der *Weberzahl* N_{We} bestimmt wird. Mit Hilfe der dimensionslosen Größe kann eine Aussage über die Verdruckbarkeit der Lösung getroffen werden. Die Deutungen der Zahl in der Literatur weichen teilweise voneinander ab. *Jang, Kim* und *Moon* [85] stellten durch ihre Experimente fest, dass eine gute Tropfenform nur für den Bereich von $4 \leq Z \leq 14$ gegeben ist. *Derby* und *Reis* [86] hingegen ermittelten für Z den Bereich zwischen 1 und 10, jedoch berechnen sie die Z -Zahl mit dem Düsendurchmesser [87].

3.2 Experimentelles

3.2.1 Substratpräparation

Bei allen Substraten, die bedruckt wurden, handelt es sich um einseitig polierte n-Typ Siliziumwafer mit einer thermischen Oxidschicht von 100 nm, einer (100)-Orientierung und einem Flächenwiderstand von (1-8) Ωm . Vor der Probenpräparation fand eine Reinigung sämtlicher Bechergläser und Pipetten mit *HellmaNexII* (*Hellma*, alkalisches Konzentrat) statt. Dabei wurde die *HellmaNexII*-Lösung eins zu hundert mit hochreinem Wasser (aus einer *Milli-Q Advantage* Wasserreinigungsanlage mit einem spezifischen Widerstand von 18,2 $\text{M}\Omega\text{cm}$ und einem Anteil von organischen Stoffen (*TOC*-Wert) kleiner 4 ppm) verdünnt und auf 65 °C erhitzt. Nach 15 Minuten Einwirkungszeit wurden die Gefäße wieder mehrfach mit *Milli-Q*-Wasser ausgespült, danach mit Stickstoff gespült und im Trockenschrank bei 65 °C getrocknet.

Alle Wafer wurden vor dem Bedrucken der gleichen Vorbehandlung unterzogen. Nach dem Entfernen der Schutzfolie wurden die Substrate nacheinander mit Aceton (*Merck KGaA Darmstadt*, technische Reinheit), Ethanol (*Merck KGaA Darmstadt*, technische Reinheit) und hochreinem Wasser abgespült um die groben Verunreinigungen zu entfernen. Die Entfernung der restlichen Feuchtigkeit auf der Oberfläche erfolgte im Stickstoffstrom, bevor die Proben für eine Stunde bei 100 °C in eine *Piranha*-Lösung verbracht wurden. Letztere bestand aus 2 Teilen 30 %igem Wasserstoffperoxid (*Sigma-Aldrich Chemie GmbH Steinheim*, TraceSELECT Ultra) und 3 Teilen 96 %iger Schwefelsäure (*Merck KGaA Darmstadt*, Suprapur). Durch dieses Bad wurde die Entfernung sämtlicher organischen Verunreinigungen von der Oberfläche gewährleistet und zusätzlich eine hohe Silanolgruppendichte von circa 5 nm^{-2} erzeugt [34]. Nach dieser Prozedur erfolgte die Lagerung der Proben bis zu den Druckversuchen in hochreinem Wasser, um einer Veränderung der OH-Gruppendichte vorzubeugen (vergleiche Tagungsbeitrag: „Chemical Modification of Substrate Surfaces by Silane Molecules“ im Anhang).

Zusätzlich wurden zu Vergleichszwecken nasschemische Versuche mit den unterschiedlichen Lösungsmitteln gemacht. Die Vorbereitung der Substrate hierfür erfolgte äquivalent zu der oben beschriebenen Prozedur. Die Versuche mit OTS (*ABCR GmbH & Co. KG*, 97 %) in Toluol (*Merck KGaA Darmstadt*, spektroskopische Reinheit) und Mesitylen (*Merck KGaA Darmstadt*, spektroskopische Reinheit) wurden parallel durchgeführt, damit der Einfluss der Parameter Temperatur und Luftfeuchte ausgeschlossen werden konnte.

Die Konzentration c der Lösung bei einem festgelegten OTS-Volumen V_{OTS} konnte über die Lösungsmittelmenge eingestellt werden. Das Gewicht ist mit einer Waage schneller zu bestimmen als ein Volumen. Deswegen wurde zunächst die Masse m des benötigten Lösungsmittels mit der Gleichung

$$m = \frac{\rho}{c} \cdot \frac{\rho_{OTS} \cdot V_{OTS}}{M_{OTS}} \quad (32)$$

berechnet. Dabei entspricht M_{OTS} der Molaren Masse von OTS, ρ_{OTS} der Dichte von OTS und ρ der Dichte des Lösungsmittels. Um sowohl die Qualität der resultierenden Schicht als auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu maximieren, wurden die OTS-Lösungen mindestens 10 Minuten vor dem Beschichtungsbeginn erstellt [54].

Nach der Entnahme der Proben aus dem *Milli-Q*-Wasser war eine Trocknung im Stickstoffstrom nötig, bevor die Substrate zur Aufbringung der Monolagen in die Silan-Lösung gegeben wurden. Um den zeitlichen Verlauf des Schichtwachstums zu ermitteln, wurde die Tauchzeit der Proben in der OTS-Lösung zwischen 20 Sekunden und einer Stunde variiert. Die abschließende Behandlung der Wafer bestand aus jeweils drei circa vierminütigen Ultraschallbädern. Zunächst wurden die Proben zur Entfernung der ungebundenen OTS-Moleküle im jeweiligen Lösungsmittel behandelt, bevor die Ultraschallbäder in Aceton und Ethanol folgten. Nach jedem Bad wurden die Substrate mit *Milli-Q*-Wasser gespült. Die restliche Feuchtigkeit wurde im Stickstoffstrom entfernt, bevor die Probenoberflächen zur Kontaktwinkelmessung bereit waren.

3.2.2 Videoauswertung

Die Videoaufnahme der verdunstenden Tropfen erfolgte mit dem Kontaktwinkelmessgerät *OCA-20* unter Normalbedingungen (Temperatur 24,8 °C, relative Luftfeuchte 38,7 %) mit Hilfe der Methode des ruhenden Tropfens. Es wurden Tropfen der folgenden Lösungsmittel vermessen: Toluol, *o*-Xylol, *p*-Xylol, Anisol, Mesitylen (allesamt spektroskopisch, *Merck KGaA Darmstadt*) und *Milli-Q*-Wasser. Dabei wurde für jedes Video jeweils ein Tropfen auf das Siliziumoxidsubstrat getropft und die Verdunstung aufgezeichnet. Die Behandlung des Substrates erfolgte äquivalent zu den bedruckten Proben, wie auch die Lagerung in *Milli-Q*-Wasser bis zum Verdunstungsversuch.

Für jedes Lösungsmittel wurden mehrere Videos aufgezeichnet, allerdings aufgrund des hohen Datenaufkommens und der langen Auswertungszeit wurde pro Lösungsmittel jeweils nur ein Tropfen ausgewertet. Stichpunktartige Kontrollen des Kontaktwinkels unterschiedlicher Tropfen eines Lösungsmittels ergaben, dass alle Tropfen mit konstantem Kontaktwinkel verdunsteten. Es wurde das Verdunstungsvideo mit den geringsten Tropfenbewegungen und Störungen ausgewertet.

Die zum Kontaktwinkelmessgerät *OCA-20* mitgelieferte Software ist in der Lage, ein Video Bild für Bild auszuwerten. Dies funktioniert allerdings nur bei idealen Kontrastverhältnissen und einem Kontaktwinkel größer 20° . Um nicht alle Videobilder manuell auswerten zu müssen, wurde ein *MATLAB*-Programm geschrieben. Im Folgenden wird auf die Funktion des Algorithmus näher eingegangen. Der vollständige Programmcode befindet sich im Anhang.

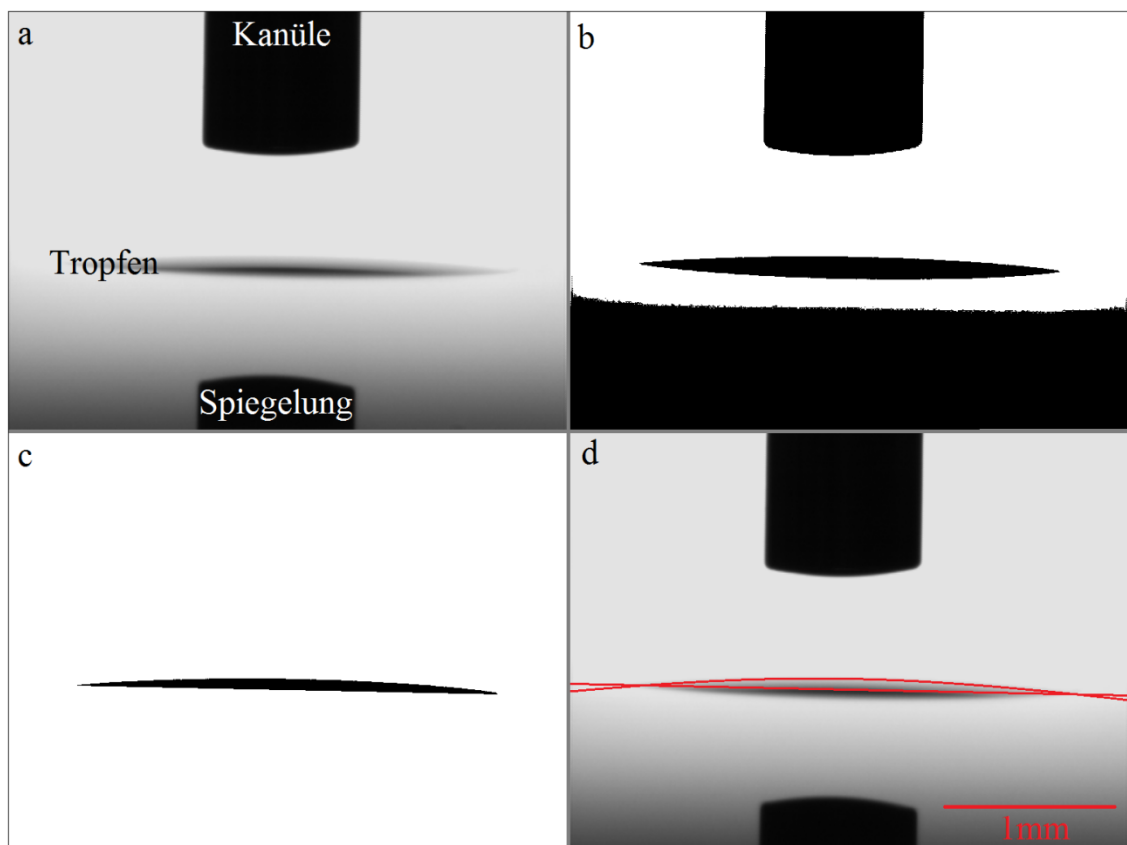


Abb. 21: Videoauswertungsalgorithmus angewendet auf das 13. Bild aus Mesitylen.avi.

a) Originalbild; b) binarisiertes Bild; c) Tropfenkontur; d) angepasste Funktionen für Untergrund und Tropfenkontur.

Um die Videos auswerten zu können, müssen diese mittels der *Dataphysics*-Software in das *AVI*-Format (*Audio Video Interleave - Motion JPEG*) exportiert werden. Die Auflösung beträgt 768 mal 574 Bildpunkte (Pixel) mit einer Farbtiefe von 8 bit (Graustufen)

bei 25 Bilder pro Sekunde (englisch: *frames per second – fps*). Da die Bildwiederholrate der Aufnahme an die Verdunstungsgeschwindigkeit angepasst wurde, weicht diese vom Videoformat ab und muss im Programm festgelegt werden.

Zu Beginn wird das Video in Einzelbilder zerlegt (Abb. 21a), welche auf der Festplatte als Bitmap abgelegt werden. Nun können die einzelnen Bilder wahlweise mit einem festgelegten oder automatisch ermittelten Schwellwert (Threshold) binarisiert werden (Abb. 21b). Das heißt, sämtlichen Pixeln wird der Wert 0 oder 1 zugeordnet. Es hat sich gezeigt, dass ein fester Schwellwert von 0,8 die genauesten Ergebnisse liefert. Denn wäre der Threshold zu niedrig, würden Informationen, wie zum Beispiel der Rand des Tropfens, abgeschnitten. Hingegen würde bei zu hohen Werten der Randbereich aufgrund der ungleichmäßigen Ausleuchtung der Fläche keine klaren Konturen aufweisen. Am oberen Bildrand befindet sich die Kanüle, die zur Längenbestimmung benötigt wird. Hierbei wird die Anzahl der schwarzen Pixel über die ersten 10 Zeilen gemittelt und durch den Kanüldurchmesser (0,91 mm) geteilt. Es ergibt sich ein Umrechnungsfaktor von Pixel in Millimeter, der zur Längenbestimmung genutzt wird.

Als nächstes werden der Untergrund, die Kanüle und mögliche Störungen am Bildrand entfernt, sodass nur der Tropfen mit seiner Spiegelung übrig bleibt (Abb. 21c). Da das Verhältnis zwischen Tropfen und dessen Reflexion auf der Oberfläche abhängig von der Perspektive ist und der Tropfen sich immer leicht bewegt, wird der Untergrund durch die beiden äußersten Punkte bestimmt. Dazu wird durch diese eine Gerade gelegt und die Spiegelung entfernt. Die Tropfenoberfläche wird mittels Kantenerkennung zu Koordinaten umgewandelt und mit einer Parabel gefittet (Abb. 21d). Normalerweise sollte die Oberfläche mit einem Kreis gefittet werden, jedoch stand das dazu notwendige *MATLAB*-Plugin auf dem verwendeten PC nicht zur Verfügung. Die Anpassung mit einer Parabel ist nur aufgrund der kleinen Kontaktwinkel ($< 20^\circ$) legitim (Abb. 22), wie der Vergleich bei einzelnen manuell ausgewerteten Bilder zeigte. Dabei wurden verschiedene Volumina mittels des Algorithmus und der *SCA-20*-Software ausgewertet und verglichen. Die Abweichung betrug weniger als 1 %.

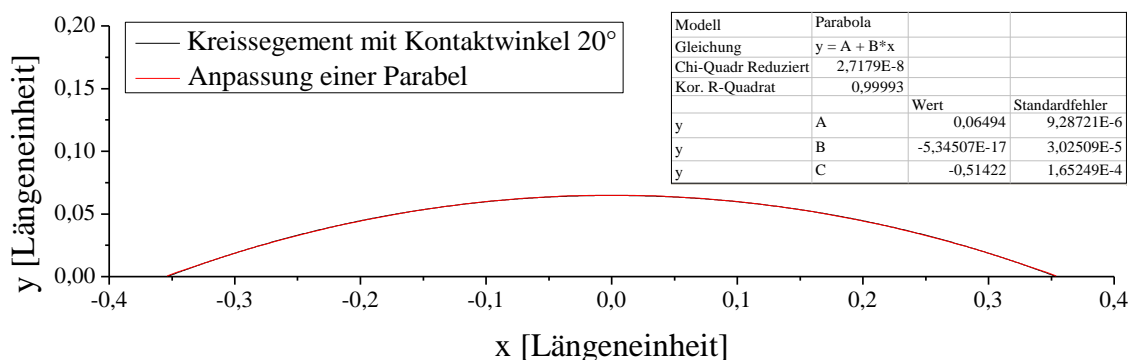


Abb. 22: Anpassung einer Parabel an ein Kreissegment mit Kontaktwinkel von 20° .

Die Schnittpunkte der beiden Funktionen werden ermittelt, um über Gleichung (33) den Kontaktwinkel

$$\theta = \frac{\tan^{-1} m_{\text{Parabel}} - m_{\text{Gerade}}}{\pi * 180} \quad (33)$$

zu bestimmen. m steht für die Anstiege der Funktionen im Schnittpunkt. Da die Kappe der Parabel wie ein Kreisabschnitt geformt ist, gibt es keinen Unterschied zwischen linkem und rechtem Kontaktwinkel. Um das Volumen einfacher integrieren zu können, wird die Parabel so an den Ursprung verschoben, dass der Tropfenmittelpunkt am Koordinatenursprung liegt und die Untergrundgerade $Y = 0$ ist. Unter der Voraussetzung, dass der Tropfen rotationssymmetrisch ist, lässt sich dessen Volumen durch

$$V_{\text{Tropfen}} = 2\pi \int_0^{\infty} x * F_{\text{Parabel}}(x) dx \quad (34)$$

integrieren. Aus den 2 Funktionen lassen sich weiterhin der Tropfendurchmesser und die Tropfenhöhe berechnen. Sämtliche Daten (Zeit, Volumen, Kontaktwinkel, usw.) werden in Tabellenform in einem ASCII-File zur weiteren Analyse ausgegeben.

Zum Vergleich wurden einzelne Bilder sowohl mit dem selbst geschriebenen Algorithmus als auch manuell mit der *Dataphysics*-Software ausgewertet. Die Abweichung der durch die beiden Methoden bestimmten Volumina betrug weniger als ein Prozent. Größere Fehler entstehen bei Tropfenbewegungen in der Tiefe aufgrund der geringen Schärfentiefe. Der Fehlerprozentsatz steigt ebenfalls an, sobald sich das Volumen durch die Verdunstung soweit verringert hat, dass der Tropfen nach der Binarisierung aus weniger als 20 Pixeln besteht. Durch die feste Vergrößerung während der Aufzeichnung eines Verdunstungsvideos ist das Volumen so klein, dass der Algorithmus versucht, die Funktionen an einzelne quadratische Pixel anzupassen.

3.2.3 Druckvorgang

Nach den Vorüberlegungen und Verdunstungsexperimenten mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (vergleiche Abschnitt 3.3.1) fiel die Wahl des Lösungsmittels auf Mesitylen. Die Druckversuche wurden mit zwei unterschiedlichen OTS-Konzentrationen in Mesitylen (spektroskopisch, *Merck KGaA Darmstadt*) unter Normalbedingungen wiederholt. Während der Versuchsdurchführung betrug die Temperatur $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$ und die relative Luftfeuchte $(46 \pm 3)\%$. Die Präparation der Si/SiO_2 -Substrate erfolgte wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Erst kurz vor dem Bedrucken wurden die Proben einzeln aus dem hochreinen Wasser herausgenommen und die Feuchtigkeit mit gereinigter Druckluft entfernt, da im Drucklabor zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung kein Stickstoff verfügbar war. Um die Proben mit nasschemisch hergestellten Monola-

gen verglichen zu können, wurden bei diesem Versuch die beiden Konzentrationen 0,5 mM und 2 mM verdruckt.

Um Polymerisation vorzubeugen, wurden die Lösungen erst kurz vor dem Druckversuch nach den Mischungsverhältnissen in Tabelle 1 erstellt und 10 Minuten stehen gelassen, bevor sie in die Patronen umgefüllt wurden. Als Drucker wurde der Dimatix DMP 2831 von Fujifilm mit den Druckparametern in Tabelle 2 verwendet. Der Abstand zwischen Druckkopf und Probe betrug 1 mm. Im Gegensatz zu den Erfahrungen mit Toluol lässt sich die OTS-Mesitylen-Lösung gut verdrucken. Deutlich ist dies an den runden Tropfen zu erkennen (Abb. 23).

Tabelle 1: Konzentration OTS in Mesitylen. Lösungsmittelmasse berechnet nach Gleichung (32).

Konzentration OTS [mM]	Volumen OTS [μl]	Masse Mesitylen [g]
0,5	5	21,31
2,0	10	10,90

Es wurde immer mit einer Düse (Proben 1-3: Düse 7, Proben 4-7: Düse 1) eine Vollfläche (Probe 1: 8 mm x 5 mm, Proben 2-7: 20 mm x 8 mm) mit einem bestimmten Tropfenabstand gedruckt. Die Tropfenabstände d wurden auf Grundlage der Berechnungen der zu erwartenden Tropfenradien auf der Oberfläche (vergleiche Abschnitt 3.3.3) so gewählt, dass sich die Tropfen bei einem Abstand von $d < 100 \mu\text{m}$ berühren und für $d > 100 \mu\text{m}$ nicht berühren.

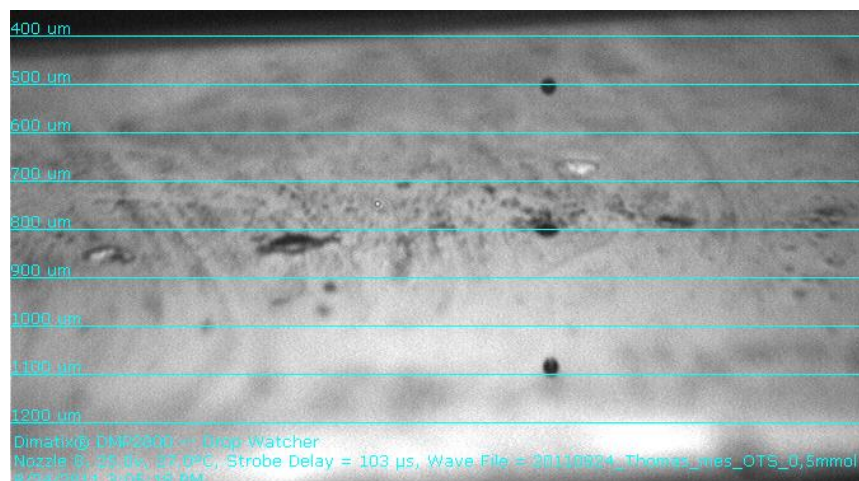


Abb. 23: Lösungsmitteltropfen 0,5 mM OTS in Mesitylen im Dropwatcher mit Spiegelung, Düse Nr. 7, Piezospannung 25 V, Frequenz 5 kHz, der Tropfen hat eine ideale Kugelform ohne Satellitentropfen.

Nach dem Drucken verblieben die Proben noch im Drucker, bis das Mesitylen restlos verdunstet war. Danach folgte die Reinigungsprozedur mit Toluol (spektroskopisch, *Merck KGaA Darmstadt*), Aceton und Ethanol jeweils für 5 Minuten im Ultraschallbad. Abschließend wurden die Proben mit *Milli-Q*-Wasser abgespült und durch Stickstoff getrocknet, bevor die Vermessung der bedruckten Substrate erfolgen konnte.

Es wurden sowohl Kontaktwinkelmessungen mit dem *OCA-20* Messgerät als auch AFM-Messungen unter Normalbedingungen durchgeführt.

Tabelle 2: Übersicht der Druckparameter.

Probe	Fläche [mm x mm]	Konzentration [mM]	Tropfenabstand [μm]	Düse	Spannung [V]	Frequenz [kHz]
I	8 x 5	0,5	40	7	25	5
II	20 x 8	0,5	80	7	25	5
III	20 x 8	0,5	120	7	25	5
VI	20 x 8	2,0	40	1	30	5
V	20 x 8	2,0	80	1	30	5
IV	20 x 8	2,0	120	1	30	5
VII	20 x 8	2,0	160	1	30	5

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Lösungsmittel

Mit den ersten Druckversuchen einer Toluol-Lösung und den daraus resultierenden, vergleichsweise geringen Wasserkontaktwinkeln von maximal 90° (vergleiche Taugungsbeitrag *PPD* im Anhang) konnte gezeigt werden, dass das Abscheiden der Silane mittels Tintenstrahldrucker funktioniert. Es stellt sich die Frage, wie es möglich ist, die Qualität der Schicht zu verbessern. Da die OTS-Konzentration in der Lösung aufgrund der dadurch drohenden Polymerisierung nicht beliebig erhöht werden kann, wurde das Lösungsmittel gewechselt, um eine längere Einwirkzeit zu erreichen. Um die Druckversuche nicht mit zu vielen Lösungsmitteln zu testen und deren Tauglichkeit erst im Nachhinein bewerten zu können, wird im Folgenden auf Anforderungen an das Lösungsmittel eingegangen. So kann bereits vor dem Druckvorgang anhand der Flüssigkeitsparameter eine Prognose für die Eignung des Lösungsmittels für den Versuch erstellt werden.

Um keine Polymerisierung des OTS durch das Lösungsmittel auszulösen, muss dieses aprotisch sein. Das bedeutet, von den Lösungsmittelmolekülen dürfen keine Protonen abgespalten werden können, da sonst die Silanmoleküle Aggregate bilden, wodurch die

Anzahl der Moleküle, die Bindungen mit der Substratoberfläche eingehen können, minimiert wird.

Toluol ist aufgrund des hohen Dampfdruckes sehr flüchtig. Um eine möglichst geordnete Schicht zu erhalten, sollte der Sättigungsdampfdruck kleiner als der von Toluol sein, damit eine Verlängerung der Kontaktzeit der Lösung mit dem Substrat bewirkt wird (vergleiche Abschnitt 2.2).

Das Lösungsmittel sollte die Probenoberfläche nicht zu stark benetzen. Denn je stärker die Benetzung der Lösung auf dem Substrat ist, desto geringer ist die verfügbare Anzahl der OTS-Moleküle pro Fläche. Die zu bedruckende Siliziumoxidoberfläche ist aufgrund der Vorbehandlung sehr hydrophil, wodurch die Lösungsmittel stark benetzen.

Die fertige OTS-Lösung, bestehend aus Lösungsmittel und Silanmolekülen, muss verdickbar sein (vergleiche Abschnitt 3.2.3). Die Versuche mit Toluol zeigten, dass die Lösung nur mit Mühe verdickbar ist. Zur einfacheren Prozessgestaltung sollte das Lösungsmittel idealerweise ungiftig und umweltverträglich sein.

Tabelle 3: Übersicht über die Eigenschaften der Lösungsmittel. Alle Werte für 20 °C und 1013 hPa, außer * 25 °C, ** 30 °C.

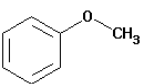
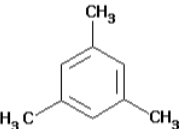
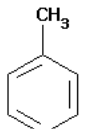
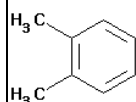
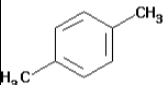
		Anisol [88]	Mesitylen [89]	Toluol [90]	<i>o</i> -Xylol [91]	<i>p</i> -Xylol [92]
Strukturformel						
Summenformel		C ₇ H ₈ O	C ₉ H ₁₂	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Dampfdruck	hPa	3,2	2,8	29,0	7,0	8,7
Siedepunkt	°C	156	164	110,6	144,4	138,4
Molmasse	g/mol	108,13	120,19	92,14	106,17	106,16
Dichte	g/cm ³	0,994	0,865	0,87	0,88	0,86
Viskosität	mPa·s	[93] **0,908	[94] 0,6595	0,6	0,81	0,65
Oberflächenspannung	mN/m	[95] *35,10	[95] *27,55	[95] *27,93	[95] *29,76	[95] *28,01
Wasserlöslichkeit	g/L	*1,6	2,9	0,52	0,18	*0,2

Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften der verschiedenen zur Auswahl stehenden Lösungsmittel, die die Anforderungen erfüllen. Sowohl Toluol als auch die Xylole, Anisol und Mesitylen sind aromatische Kohlenwasserstoffe. Mit diesen fünf Lösungsmitteln und zusätzlich *Milli-Q*-Wasser wurden Verdunstungsversuche durchgeführt.

3.3.2 Verdunstende Tropfen

Mit der Kenntnis der Anforderungen an das Lösungsmittel und der getroffenen Auswahl wurden Verdunstungsexperimente mit den entsprechenden Lösungen durchgeführt und mit dem selbstgeschriebenen Algorithmus ausgewertet (vergleiche Abschnitt 3.1.2). Tabelle 4 zeigt die vermessenen Tropfen mit deren Parametern. Die erhaltenen Volumina der Lösungsmitteltropfen wurden zwischen 0 und 50 nl über der Zeit aufgetragen (Abb. 24). Die Sprünge in den Kurven sind der Heterogenität der Probenoberfläche und der damit einhergehenden Tropfenbewegungen geschuldet. Es zeigt sich, dass der Toluoltropfen am schnellsten verdunstet. Anisol und Mesitylen verdunsteten deutlich langsamer. Beim Vergleich der Lösungsmittel zeigt sich, dass die Zeit, die benötigt wird, um das Volumen von 50 nl auf 1 nl einzudampfen, umgekehrt proportional zum Dampfdruck der Flüssigkeit ist.

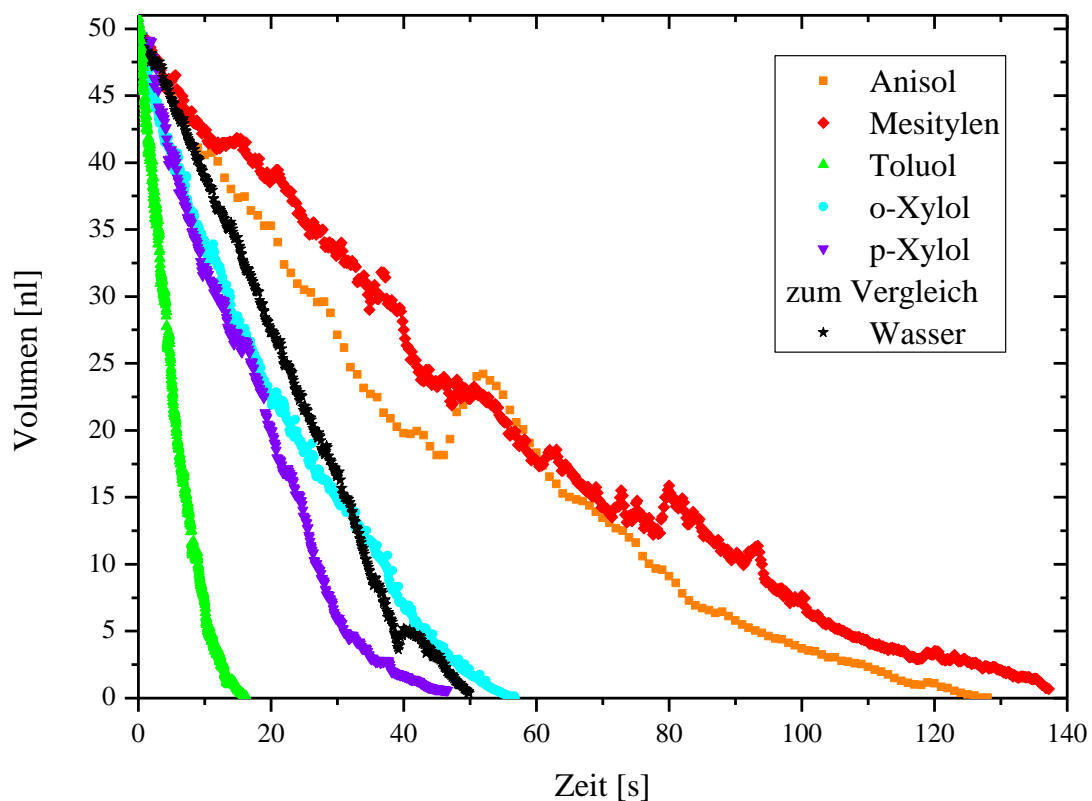
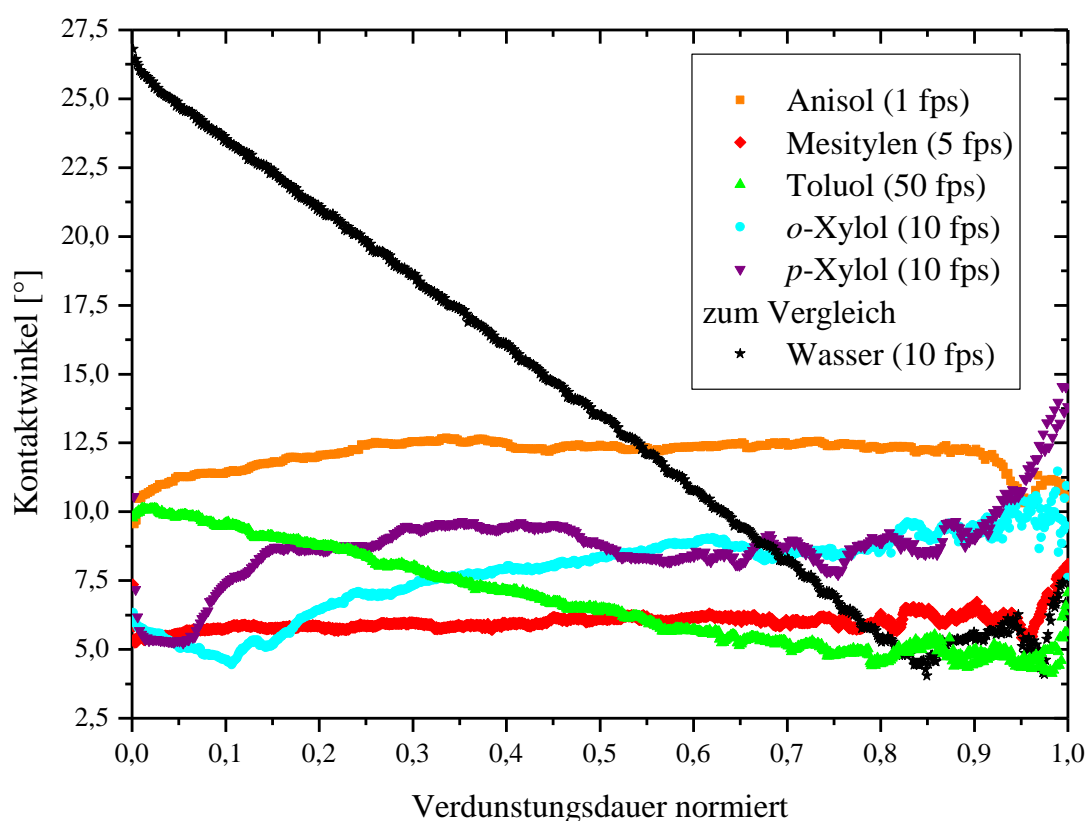


Abb. 24: Verdunstung von 50 nl Lösungsmitteltropfen. Experimentell ermitteltes Volumen im zeitlichen Verlauf.

Des Weiteren wurde der Kontaktwinkel über der Videobildnummer aufgetragen (Abb. 25). Dadurch lässt sich erkennen, mit welchem Verdunstungsmodus ein Tropfen verdunstet. Schwankungen bei den ersten Bildern sind durch das Aufsetzen des Tropfens zu erklären, denn der Tropfen braucht eine gewisse Zeit um mit der Oberfläche ins Gleichgewicht zu kommen.

Tabelle 4: Übersicht über die ausgewerteten Tropfenvideos.

Lösungsmittel	Tropfen- nummer	Bilder pro Sekunde	Startvolumen	Verdunstungszeit 50 nl - 1 nl	Dampf- druck
		fps	nl	s	hPa
Anisol	3	1	460	120	[88] 3,2
Mesitylen	1	5	150	136	[89] 2,8
Toluol	3	50	150	14	[90] 29
<i>o</i> -Xylol	3	10	144	52	[91] 7,0
<i>p</i> -Xylol	2	10	52	43	[92] 8,7
Wasser	2	10	75	48	-

**Abb. 25:** Kontaktwinkel über Verdunstungsdauer von Lösungsmitteltropfen.

Beim Vergleich der beiden Darstellungen (Abb. 24 und Abb. 25) ist gut zu erkennen, dass Wasser im Modus mit konstantem Kontaktradius verdunstet, da der Kontaktwinkel und das Volumen linear mit der Zeit abfallen. Bei einem Wasserkontaktwinkel von circa 4° kontrahiert der Wassertropfen schlagartig aufgrund der Oberflächenspannung. Bei Toluol fällt ein leichter Abfall des Kontaktwinkels im zeitlichen Verlauf auf. Dabei handelt es sich um einen leicht haftenden Anteil der Kontaktlinie. Dieser könnte mög-

licherweise dem Wassergehalt des Toluols zuzuschreiben sein. Jedoch ist es verwunderlich, dass dieser Effekt nur bei Toluol auftritt, da keines der Lösungsmittel vor dem Versuch getrocknet wurde. Die anderen Lösungsmittel verdunsten im Modus mit konstantem Kontaktwinkel.

Die gesammelten Daten und Parameter für die untersuchten Flüssigkeiten sind in einem Netzdiagramm aufgeführt, um die Tauglichkeit der Lösungsmittel für den Versuch zu veranschaulichen (Abb. 26). Dabei wurden die Daten so normiert, dass die Werte im Bereich zwischen 0 und 1,8 liegen. Es ist zu erwarten, dass das Lösungsmittel mit dem höchsten Wert eines Parameters in diesem Bereich am besten für den Druckversuch geeignet ist. So lässt sich die theoretische Eignung der Flüssigkeit für den Versuch anhand der eingeschlossenen Fläche ablesen.

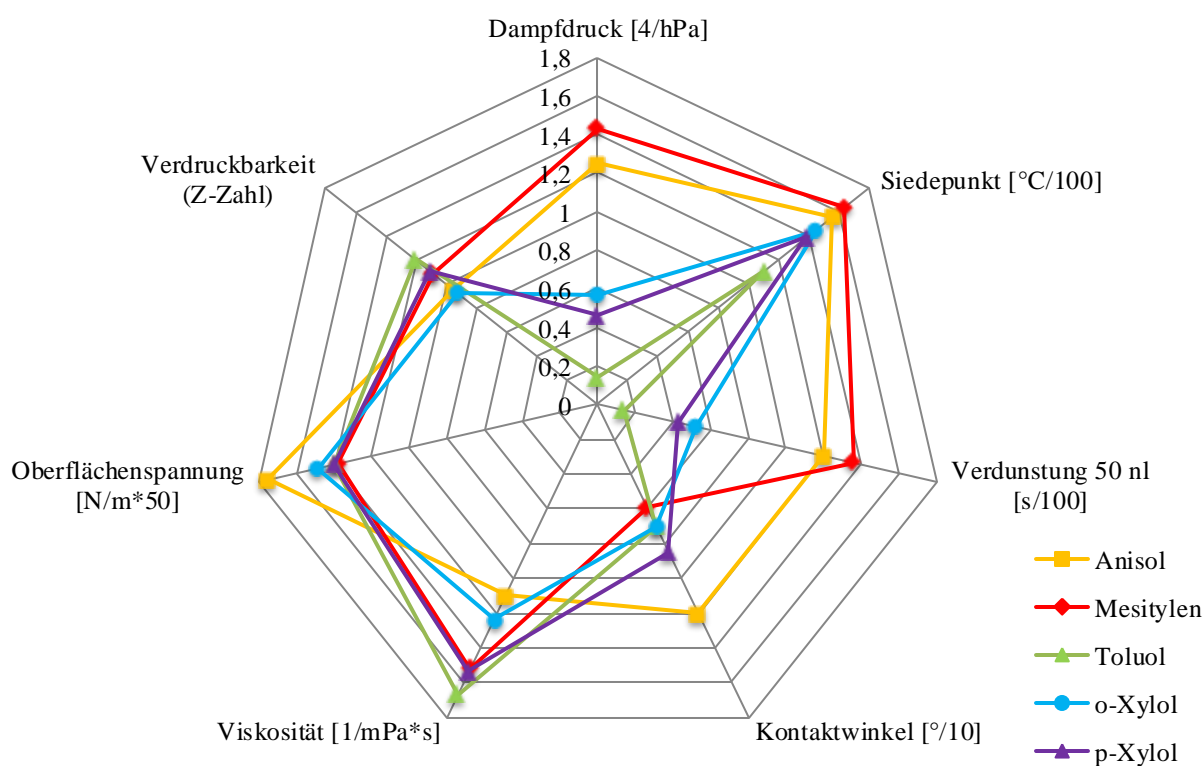


Abb. 26: Netzdiagramm der Eigenschaften der Lösungsmittel. Sämtliche Werte wurden auf den Bereich zwischen 0 und 1,8 normiert. Je größer die eingeschlossene Fläche, umso geeigneter ist das Lösungsmittel für den Versuch.

Neben den Tabellenwerten für Dampfdruck, Siedepunkt, Oberflächenspannung und Viskosität sind ebenso die mit Hilfe der Experimente bestimmten Werte für Kontaktwinkel und Verdunstungszeit der 50 nl aufgetragen. Zusätzlich wurden mit der Gleichung (31) aus den Tabellenwerten (Tabelle 3) die Z-Zahlen der Lösungsmittel berechnet. Die Werte für Z liegen alle nahe der Eins und damit im verdruckbaren Bereich. Nur die Werte für Anisol und o -Xylol liegen knapp darunter.

Beim Vergleich der Eigenschaften der Lösungsmittel zeigt sich, dass die Auswahl kein ideales Lösungsmittel beinhaltet. Es gibt immer mindestens einen Parameter, bei dem ein anderes Lösungsmittel besser geeignet wäre. Allerdings haben alle verglichenen Lösungsmittel einen geringeren Dampfdruck als Toluol und somit bei einem Druckversuch eine längere Kontaktzeit. Für die erneuten Druckversuche fiel die Wahl aufgrund dieser Vorbetrachtungen und Experimente auf Mesitylen als Lösungsmittel. Damit lässt sich die Kontaktzeit gegenüber Toluol um das circa 10-fache verlängern.

3.3.3 Mesitylen als Lösungsmittel

Aufgrund der Vorbetrachtung der verschiedenen Lösungsmittel im vorangehenden Abschnitt fiel die Wahl auf Mesitylen. Im Folgenden werden erst die Prozesse während des Druckvorgangs betrachtet und Abschätzungen gemacht, bevor die Ergebnisse des Druckvorgangs mit Mesitylen ausgewertet werden.

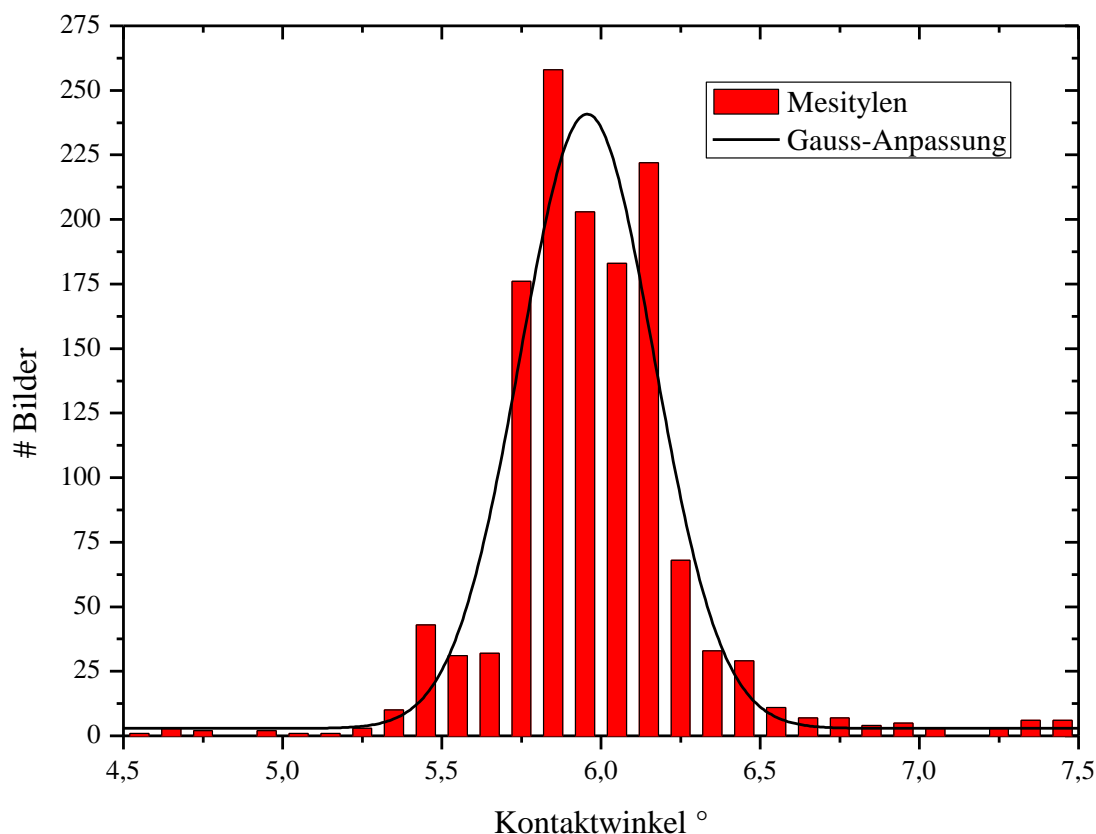


Abb. 27: Anzahl der Bilder mit demselben Kontaktwinkel. Mit der angepassten Gauß-funktion ergibt sich ein mittlerer Kontaktwinkel von $5,9^\circ$. Gesamtanzahl der ausgewerteten Bilder 1426.

Es handelt sich bei der Verdunstung des Mesitylentropfens um eine reine Form mit konstantem Kontaktwinkel. Somit kann aus den Daten des Verdunstungsvideos der mittlere Kontaktwinkel von Mesitylen auf dem vorbehandelten Siliziumoxidwafer ermittelt werden (Abb. 27). Dazu wurde ein Histogramm über alle 1426 vermessenen Bilder erstellt und eine Gaußfunktion angepasst. Hieraus ergibt sich ein mittlerer Kontaktwinkel von $(5,95 \pm 0,01)^\circ$. Dieser Wert dient im Weiteren als Berechnungsgrundlage.

Aufgrund der reinen Verdunstungsform weist das Volumen zur Potenz $2/3$ über der Zeit ein lineares Verhalten auf (vergleiche Abschnitt 3.1.2). Um den Anstieg der Geraden zu ermitteln, wurde der Kurvenverlauf des Volumens mit einer Funktion der Form $y = (A + Bx)^{3/2}$ angepasst (Abb. 28). Zur Anpassung wurde nur der mittlere Bereich der Werte genutzt, da das Volumen zu Beginn durch das Aufsetzen des Tropfens und bei kleinen Volumina durch den Auswertalgorithmus verfälscht wurde. Für den Anstieg B der Funktion ergibt sich ein Wert von $(-1,03 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ (mm}^2\text{)}^{3/2}/\text{s}$.

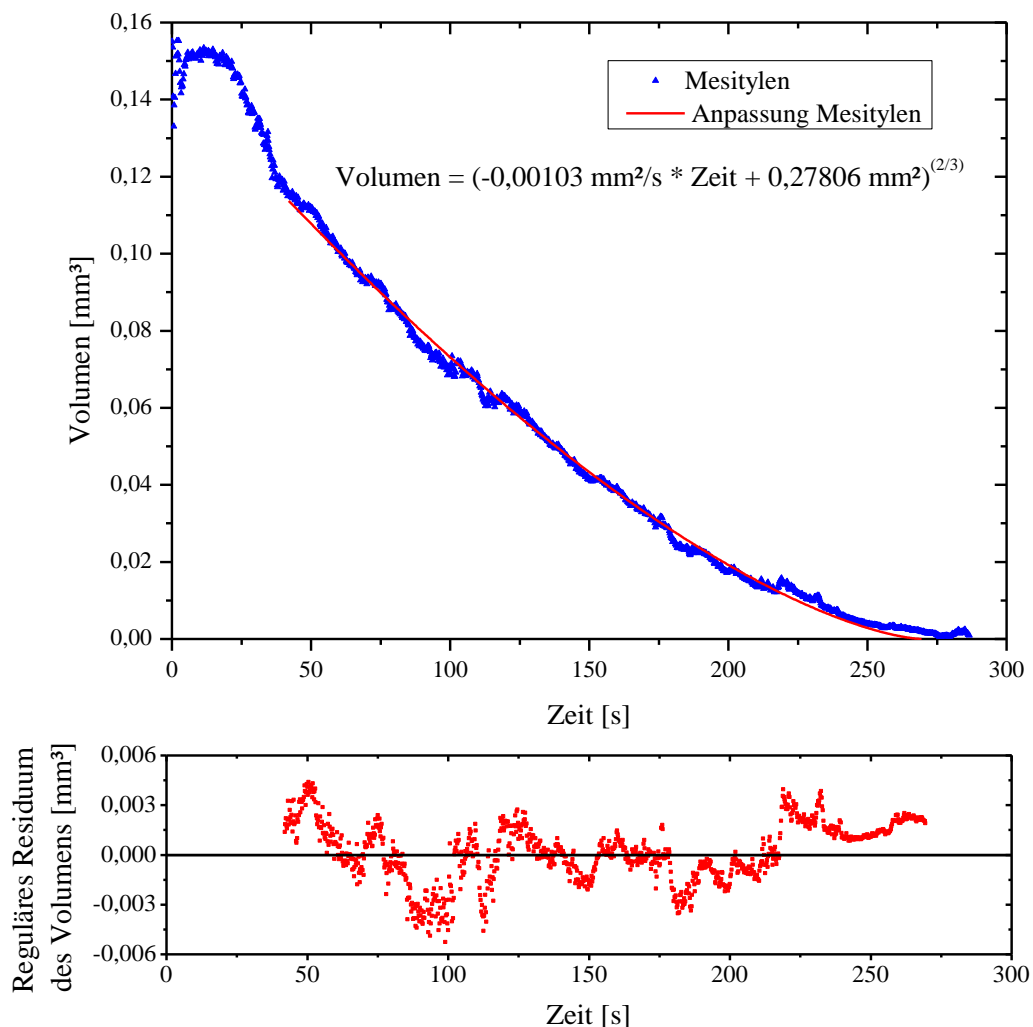


Abb. 28: Tropfenvolumen von Mesitylen mit angepasster Funktion und Residuum.

Mit dem Anstieg und dem Kontaktwinkel kann eine Abschätzung bezüglich der 10 pl Tropfen des Druckers gemacht werden. Allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die kleinen Topfen denselben Kontaktwinkel aufweisen, der Sättigungsdampfdruck nicht erreicht wird und dasselbe lineare Verhalten des Volumens zur Potenz $2/3$ gilt. Zusätzlich ist der Krümmungsradius der Tropfen zu berücksichtigen, denn ist dieser kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$, verändert sich der Dampfdruck der Flüssigkeit (vergleiche Abschnitt 3.1.2). Doch zunächst werden Abschätzungen für die Flugphase des Tropfens zwischen Düse und Substratoberfläche gemacht.

Zur Abschätzung der Vorgänge beim Drucken mit dem *DMP 2831* sind zunächst das Tropfenvolumen und die Geschwindigkeit der Tropfen von Interesse. Der Bereich der möglichen Tropfengeschwindigkeit ist mit 1 bis 10 m/s sehr weit gefasst. Je nach der verwendeten Wellenform (*Waveform*) zur Ansteuerung der Piezos kann dieser auf 2 bis 4 m/s eingegrenzt werden [96]. Andere Untersuchungen an Polymertinten zeigten eine Geschwindigkeit von 1 m/s [97]. Das Tropfenvolumen wird mit 10 pl angegeben. Dies ist nur ein nomineller Wert, denn die Variabilität bei dieser Tropfengröße liegt Erfahrungswerten zufolge zwischen 6 und 20 pl [98]. Allerdings schwankt das Volumen nicht kontinuierlich während des Druckvorgangs, sondern das Tropfenvolumen bleibt bei gleichbleibender Wellenform und derselben Düse relativ konstant im oben genannten Bereich.

Um die Verdunstung während der Flugphasen abzuschätzen, wird vom ungünstigsten Fall ausgegangen, der aus langsamen Tropfen besteht. Die Tropfen müssen zwischen Düse und Probenoberfläche eine Wegstrecke von 1 mm zurücklegen. Bei einer Geschwindigkeit von 1 m/s ergibt sich eine Flugzeit von 1 ms. Die Abschätzung der Verdunstung während der Flugphase für Tropfen einer Größe von 6, 10 und 20 pl ist in Tabelle 5 dokumentiert.

Tabelle 5: Verdunstungsabschätzung des Mesitylentropfens während der Flugphase.

Volumen	Flugzeit	Radius	Fläche	Verdunstung	Volumenverlust
pl	ms	μm	μm^2	pl	%
6	1	11	1597	0,03	0,47
10	1	13	2245	0,03	0,33
20	1	17	3563	0,04	0,21

Der Tropfenradius und die Tropfenoberfläche wurden nach den Gleichungen (16) und (15) berechnet. Das verdunstete Volumen während der Flugphase wurde über den bereits bestimmten Anstieg B berechnet. Dabei galt es, einen fliegenden Tropfen mit einem auf der Probe liegenden Tropfen selber Flächengröße gleichzusetzen und dessen Verdunstung in 1 ms zu berechnen. Dies ist nur eine Näherung, da die Verdunstung möglicherweise aufgrund der Bewegung des Tropfens größer ist. Somit wird der Volu-

menverlust der Tropfen mit $< 1\%$ abgeschätzt. Da der Fehler des Tropfenvolumens durch die Düse bereits um ein vielfaches größer ist, kann eine Volumenänderung durch die Verdunstung während der Flugphase vernachlässigt werden.

Die Abschätzung der Kontaktzeit wurde mit denselben drei Volumina durchgeführt. Die aus dem jeweiligen Volumen und mit dem Kontaktwinkel für Mesitylen nach den Gleichungen (17) und (18) berechneten Radien sind in Tabelle 6 aufgeführt. Diese Radien dienen gleichzeitig als Grundlage zur Auswahl der verwendeten Tropfenabstände bei den Druckversuchen. Mit Hilfe des bereits bestimmten Anstiegs B für Mesitylen wurde die Kontaktzeit t_k nach der Gleichung

$$t_k = \frac{r^2/s}{B} \quad (35)$$

berechnet. Das Volumen $V(t)$ zum Zeitpunkt t lässt sich mit Kenntnis des Startvolumens V_0 für $t = 0$ und des Anstiegs B mit der Gleichung

$$V(t) = (V_0^{2/3} + Bt)^{3/2} \quad (36)$$

bestimmen. Durch Auftragen der Funktion kann der zeitliche Verlauf des Volumens dargestellt werden (Abb. 29).

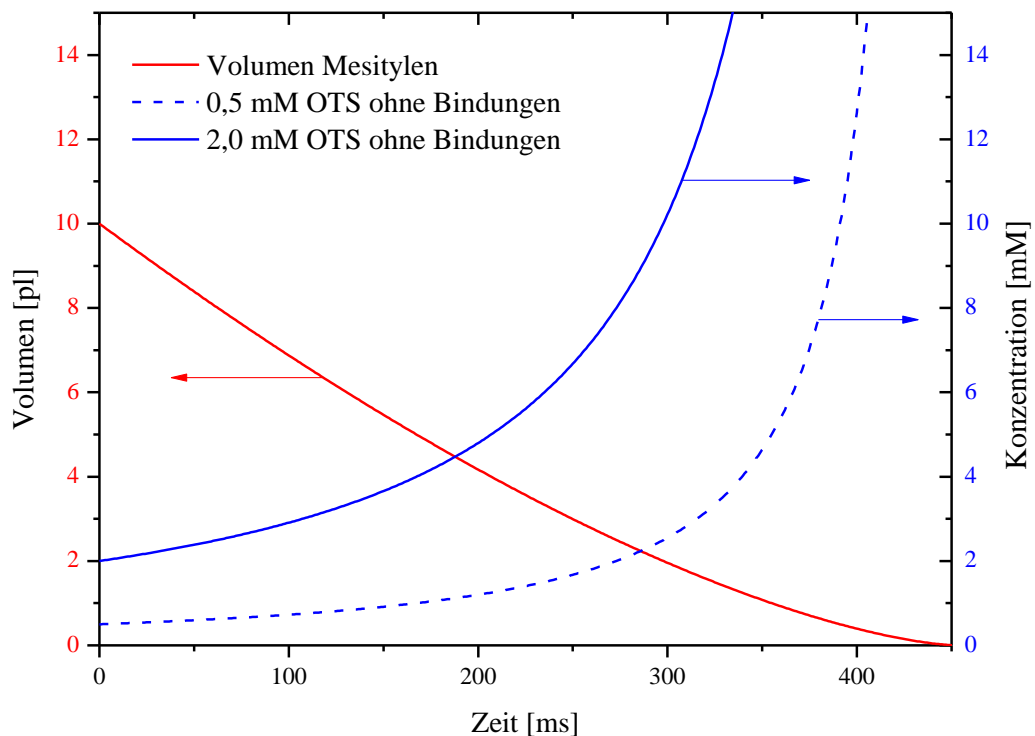


Abb. 29: Theoretischer Verlauf der Volumenabnahme und der Konzentration für einen 10 pl Lösungsmitteltropfen beim Verdunsten.

Tabelle 6: Abschätzung der Kontaktzeit des Mesitylentropfens.

Volumen	Kontaktwinkel	Radius	Kontaktradius	Kontaktzeit
pl	°	µm	µm	ms
6	5,95	404	42	321
10	5,95	479	50	451
20	5,95	603	63	715

Mit Hilfe des berechneten Volumenverlaufs ist es möglich, den theoretischen Konzentrationsverlauf im Tropfen zu berechnen. Bei der zeitlichen Veränderung der Konzentrationen (Abb. 29) wird davon ausgegangen, dass die Anzahl der OTS-Moleküle in der Lösung konstant bleibt. Die Berechnung der Konzentration C erfolgt über die Gleichung

$$C = \frac{C_0}{V(t)} \quad (37)$$

mit der Startkonzentration C_0 und dem Volumen $V(t)$ zum Zeitpunkt t . Dies ist nur eine modellhafte Vorstellung. Die Konzentrationsverläufe sollten in der Realität flacher verlaufen, da Moleküle, die an der Oberfläche anbinden oder polymerisieren, nicht mehr mit eingerechnet werden können. Jedoch entzieht sich der Korrekturfaktor der Kenntnis des Autors und dessen Bestimmung würde den Rahmen der Arbeit sprengen.

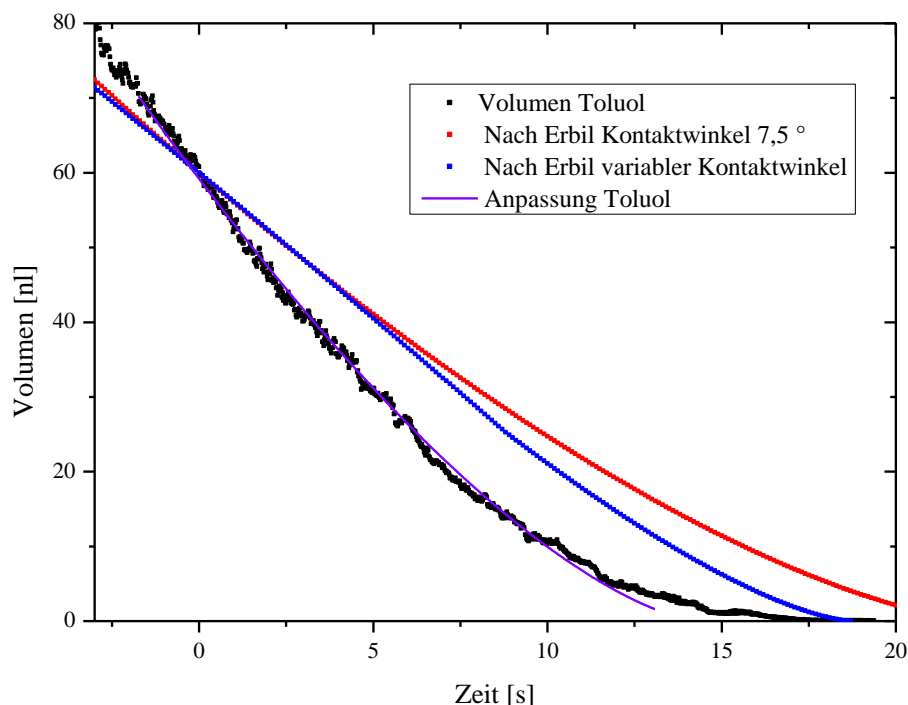


Abb. 30: Vergleich der Verdunstung nach *Erbil* [74] mit Experiment. Berechnung des zeitlichen Verlaufs des Volumens nach Gleichung (27) mit konstantem und variierendem Kontaktwinkel.

Der Anstieg der Konzentration bewirkt eine Beschleunigung der Schichtbildung, allerdings setzt bei zu hohen Konzentrationen eine Polymerisation ein. Letztgenannter Vorgang wird möglicherweise durch einen Anstieg des Wassergehalts der Lösung aus der Umgebungsluft begünstigt, der als Folge der sinkenden Temperatur des Tropfens durch die Verdunstungsenthalpie des Lösungsmittels auftritt. Mit dem Auftreten einer Polymerisation kann der weiße Niederschlag auf der Probe nach dem Drucken begründet werden. Dieser besteht aus nicht an die Oberfläche gebundenen polymerisierten OTS-Molekülen, welche mittels eines Ultraschallbades im Lösungsmittel entfernt werden können. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass die Zeit zur Adsorption der Monolage kürzer als die Kontaktzeit des Tropfens ist.

Das Volumen des videoausgewerteten verdunsteten Toluoltropfens ist trotz der leicht gepinnten Komponente der Kontaktlinie gut mit einer linearen Funktion zur Potenz $2/3$ anzupassen (Abb. 30). Für den Anstieg B der Funktion ergibt sich ein Wert von $(-1,06 \pm 0,01) (\text{nl}^{2/3})^{3/2}/\text{s}$. Weiterhin zeigt sich im Vergleich zu den nach *Erbil* [73] mit den Gleichungen (25) bis (28) berechneten zeitlichen Verläufen der Volumina, dass eine schnellere Verdunstung des Tropfens vorliegt. Dabei wurde sowohl mit dem mittleren Kontaktwinkel von $7,5^\circ$ als auch mit dem variablen, aus der Videoauswertung bestimmten Kontaktwinkel gerechnet. Die Kurven sind so übereinandergelegt, dass das Volumen bei $t = 0$ einheitlich 60 nl beträgt. Somit ist das Modell des verdunstenden Toluoltropfens auf einer Teflonoberfläche nicht ohne weiteres auf eine Siliziumoxidoberfläche übertragbar, trotz der Übereinstimmung der Linearität bei quadratischen Größen.

Die Berechnung der Zeiten, die 10 pl Tropfen Toluol und Mesitylen zum Verdunsten benötigen, ergibt, dass Mesitylen eine 10-fach längere Kontaktzeit mit der Oberfläche als Toluol hat. Die nach Gleichung (35) berechneten Zeiten betragen 450 ms für Mesitylen und 44 ms für Toluol. Dies ist nicht verwunderlich, da die zur Berechnung genutzten Anstiege aus dem Verdunstungsexperiment bestimmt wurden, welches zum selben Ergebnis kommt.

Um die Auswirkung der längeren Kontaktzeit der Lösung mit dem Substrat auf die Schichtgüte besser bewerten zu können, werden zunächst die nasschemischen Versuche mit den beiden Lösungsmitteln betrachtet. Zur Untersuchung des Inselwachstums bei verschiedenen Konzentrationen wurden analog zu den Studien von *Balgar et al.* [15] AFM-Messungen an Substraten mit Tauchzeiten in der OTS-Lösung unter zwei Minuten durchgeführt (Abb. 31). Die nasschemischen Abscheidungen der OTS-Moleküle erfolgten in Toluol bei den Konzentrationen von 0,5 mM und 2,0 mM (Temperatur $24,5^\circ\text{C}$, relative Luftfeuchte 54,5 %). Die Topographie-Aufnahmen der Substrate, die in der hohen Konzentration beschichtet wurden, zeigen das typische OTS-Inselwachstum. Nach 10 Sekunden Tauchzeit bilden sich viele kleine Inseln (Abb. 31c), deren Anzahl nach weiteren 20 Sekunden abnimmt (Abb. 31d). Zusätzlich ist eine Größenzunahme der durchschnittlich 2,3 nm hohen Inseln zu beobachten. Bereits nach 60

Sekunden Tauchzeit sind die Inseln zusammengewachsen und die Oberfläche komplett bedeckt. Hier liegt der Wasserkontaktwinkel bei circa 100° (Abb. 32).

Bei der Konzentration von 0,5 mM ist das Inselwachstum nicht so deutlich zu beobachten. Die Dichte und Anzahl der Inseln ist nach 24 Sekunden kleiner als bei der höheren Konzentration (Abb. 31a). Nach 70 Sekunden sind nur andeutungsweise Inseln zu erkennen und die Oberfläche ist vermutlich noch nicht vollständig bedeckt (Abb. 31b).

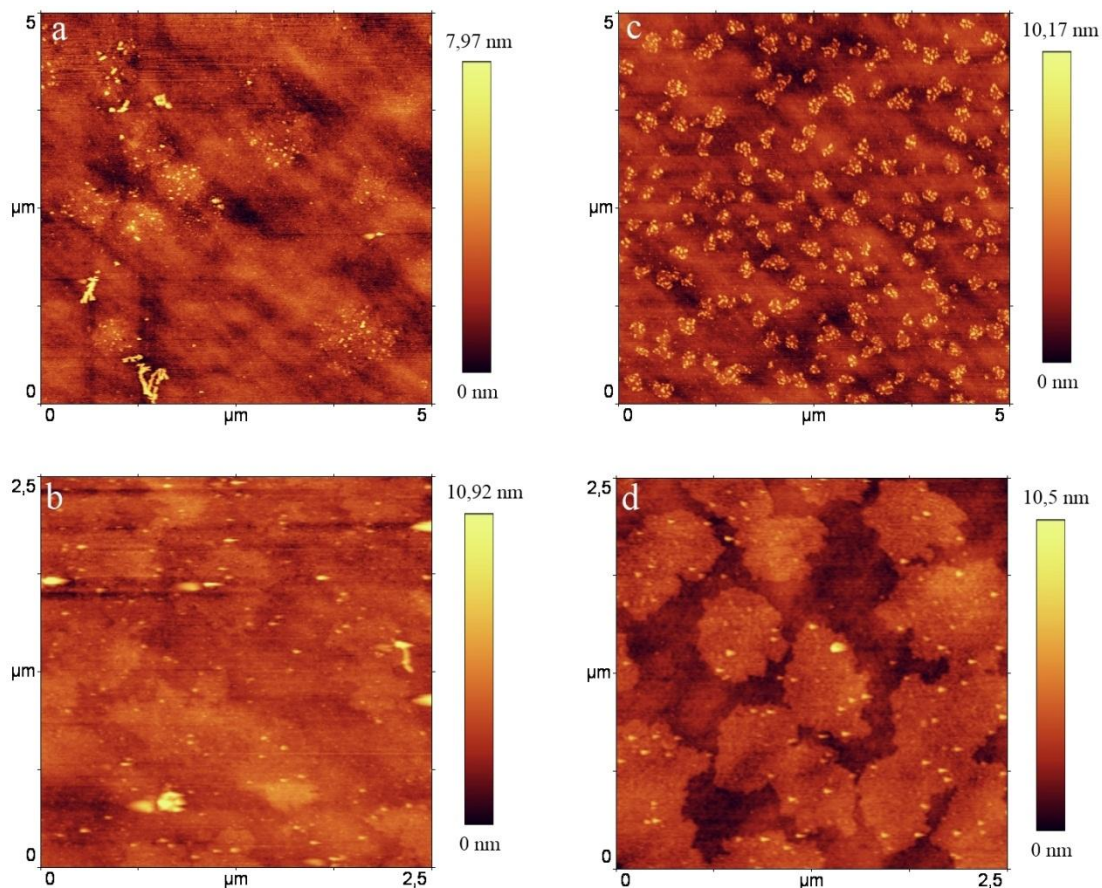


Abb. 31: AFM-Messungen des OTS-Inselwachstums für variable Zeiten und Konzentrationen. OTS in Toluol mit Tauchzeit in Sekunden. **a)** 0,5 mM, 24 s. **b)** 0,5 mM, 70 s. **c)** 2,0 mM, 10 s. **d)** 2,0 mM, 30 s. OTS-Inseln sind als hellere Flächen zu erkennen. Helle Punkte entsprechen OST-Aggregaten.

Beim Vergleich der Wasserkontaktwinkel der beiden Konzentrationen zeigt sich im zeitlichen Verlauf annähernd der gleiche Anstieg. Allerdings weicht der Winkel für die Probe mit 70 Sekunden Tauchzeit deutlich ab. Da auch bei geringeren OTS-Konzentrationen die Schichtbildungsreaktion erst bei einem Wasserkontaktwinkel von circa 110° in Sättigung geht, ist zu vermuten, dass eine Abweichung der Oberflächeneigenschaften der Probe ursächlich ist. Eine solche Abweichung ist gelegentlich bei einzelnen Substraten zu beobachten. Durch das gleichzeitige Vorbehandeln der Proben kann es passieren, dass Substrate aneinander kleben oder mit der glatten Seite an der

Gefäßwand reiben. An den Oberflächen dieser Proben ist mit einer abweichenden Silanolgruppendichte zu rechnen, die den Wasserfilm und die Silanisierungsreaktion beeinflusst. Auch durch Kontakt mit Staub oder unsauberen Flächen tritt eine Veränderung ein.

Eine weitere Ursache kann in der Veränderung der Beschichtungslösung liegen. Die Reaktion wird maßgeblich vom Wassergehalt beeinflusst. Ist der Wassergehalt zu gering, können die OTS-Moleküle in der Lösung nicht hydrolysiert werden. Bei zu hohem Wassergehalt findet hingegen eine vollständige Hydrolyse der Silane statt, wodurch sich OTS-Polymere bilden und die Konzentration der bindungsfähigen Moleküle in der Lösung sinkt. Beides führt zu einer Verlangsamung der Reaktion. Aufgrund der nacheinander ausgeführten Tauchvorgänge der Proben bestand die Möglichkeit der Veränderung des Wassergehaltes der Beschichtungslösung, sodass diese Ursache nicht auszuschließen ist.

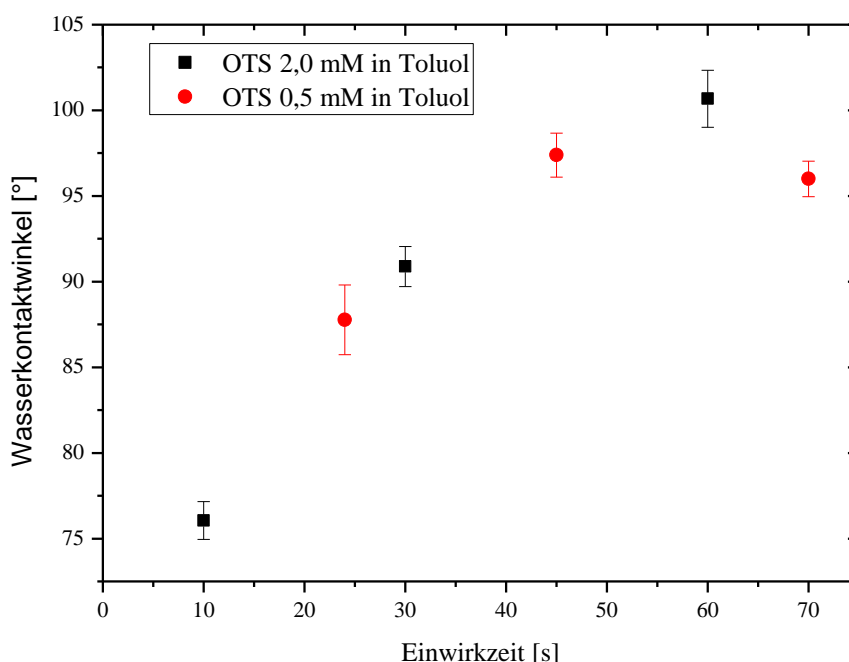


Abb. 32: Wasserkontaktwinkel für Kurzzeitbeschichtung der Proben

Die nasschemische Abscheidung von OTS-Monolagen wurde mit den beiden Lösungsmitteln Toluol und Mesitylen durchgeführt (Temperatur 25 °C, relative Luftfeuchte 53 %). Die OTS-Konzentration betrug in beiden Fällen 0,5 mM. Es erfolgte eine Variation der Einwirkzeit mit anschließender Wasserkontaktwinkelmessung auf den Monolagen (Abb. 33). Mesitylen hat im Vergleich zu Toluol ein langsames Schichtwachstum. Während die in Toluol hergestellten Schichten nach fünf Minuten einen Wasserkontaktwinkel von circa 110° aufweisen, erreichen die in Mesitylen abgeschiedenen Monolagen erst nach mindestens einer Stunde den maximalen Kontaktwinkel. Eine mögliche Ursache hierfür könnte die unterschiedliche Wasserkonzentration in den Lösungen sein.

Allerdings könnte auch die im Vergleich zu Toluol höhere Viskosität des Mesitylens das langsamere Schichtwachstum verursachen. Vermutlich würde die Diffusion der OTS-Moleküle in Mesitylen langsamer vonstattengehen. Es sind weitere Versuche notwendig, um eine genaue Aussage treffen zu können. Nach der Auswertung der nass-chemischen Versuche wird im Folgenden auf die Druckversuche eingegangen.

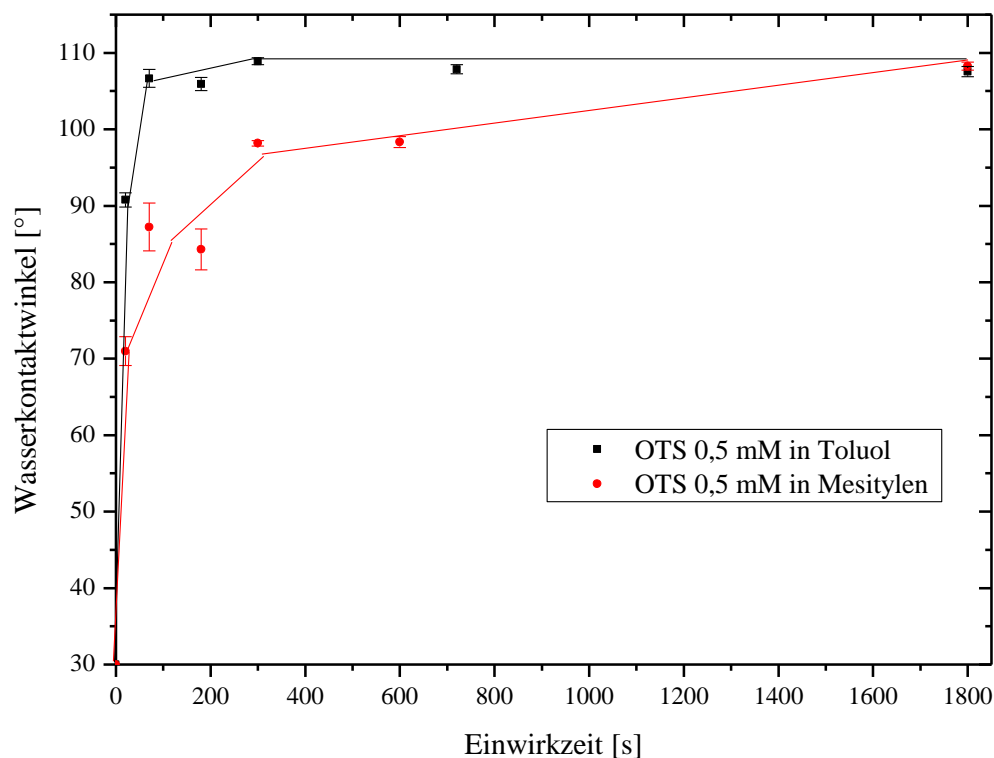


Abb. 33: Einwirkzeitabhängige Wasserkontaktwinkel für verschiedene Lösungsmittel. Die Linien dienen nur zur Orientierung.

Durch die Abschätzungen der Vorgänge während des Druckvorgangs war es möglich, die Parameter für den Druckversuch festzulegen und diesen durchzuführen. Die Prozedur wurde entsprechend der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Zunächst wurde zur einfachen optischen Veranschaulichung der Unterschiede zwischen bedruckten und unbedruckten Bereichen die Probe kurz in Aceton getaucht. Durch die schnelle Verdunstung des Acetons kühlt sich das Substrat ab, wodurch sich Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft an der Oberfläche niederschlägt (Abb. 34). Durch die abweichende Hydrophilität der Bereiche benetzt das Kondenswasser unterschiedlich stark. Die Abbildung zeigt photographische Aufnahmen der Proben I bis VII gemäß Tabelle 2. An den inhomogenen Rändern bei Probe I und VI ist das Auslaufen der Lösung deutlich zu erkennen. Zu begründen ist dies mit dem geringen Tropfenabstand von $40\text{ }\mu\text{m}$, wodurch sich die Volumina benachbarter Tropfen zu einem Volumen verbinden (Punktschluss) und dieses unkontrolliert breit läuft. Die Proben II und V zeigen ein deutlich schwächeres Auslaufen, was eine nahezu voll bedruckte Fläche vermuten lässt.

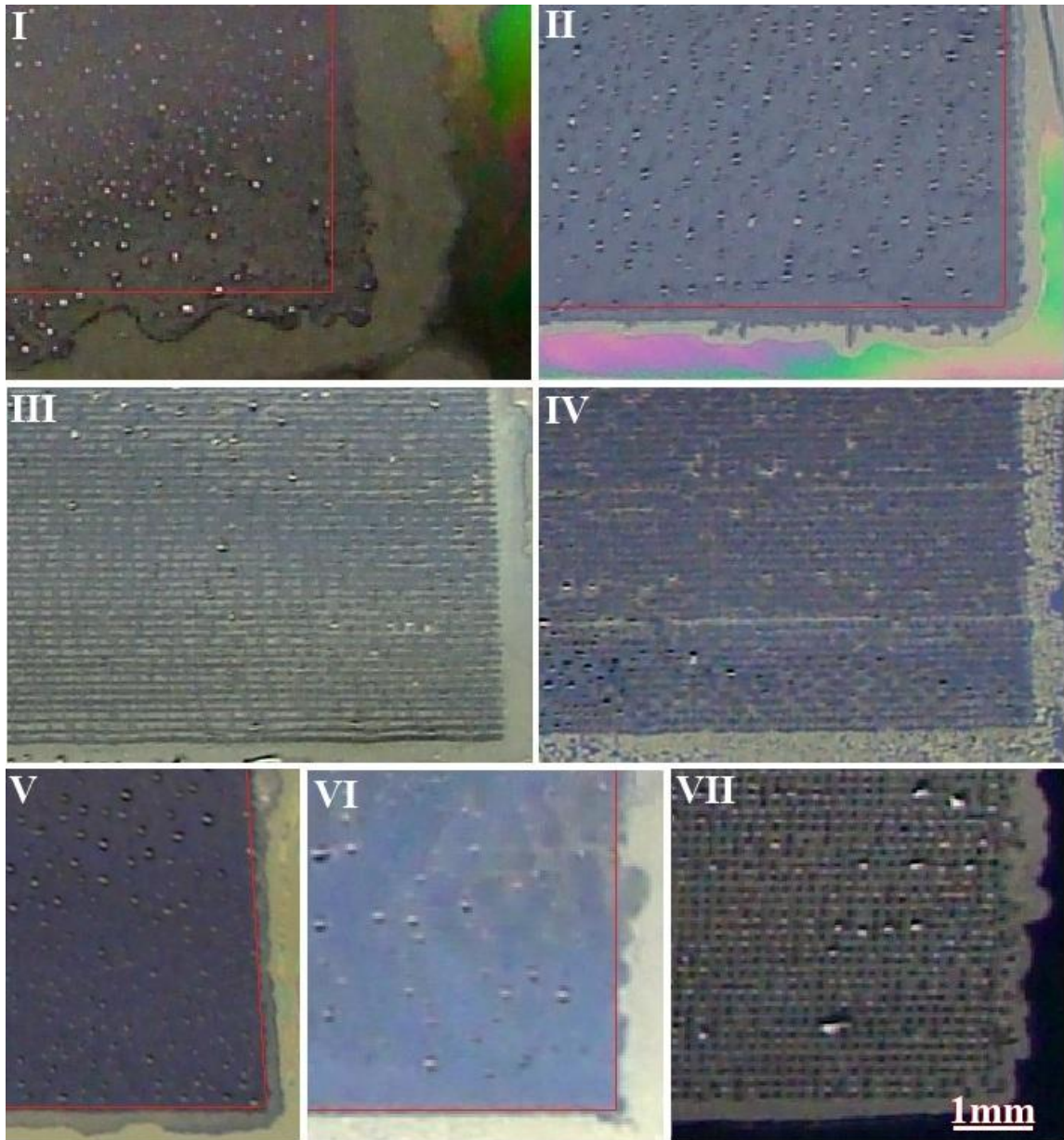


Abb. 34: Photographische Aufnahmen der unterschiedlichen Benetzung von Kondenswasser auf bedruckten Proben. OTS in Mesitylen mit verschiedenem Tropfenabstand. Symbolische Darstellung des bedruckten Bereichs bei auslaufendem Druckbild durch rote Linien. **I:** 0,5 mM, 40 μm . **II:** 0,5 mM, 80 μm . **III:** 0,5 mM, 120 μm . **IV:** 2,0 mM, 120 μm . **V:** 2,0 mM, 80 μm . **VI:** 2,0 mM, 40 μm . **VII:** 2,0 mM, 160 μm .

Hier kommt es auch zu Punktschlüssen, jedoch ist durch den höheren Tropfenabstand von 80 μm das Volumen pro Fläche geringer. An Probe VII mit 160 μm Tropfenabstand sind die einzelnen Tropfen deutlich zu erkennen. Gleiches gilt auch für die Proben III und IV (120 μm Tropfenabstand), wobei hier durch gelegentliche horizontale Punkt-

schlüsse zwischen benachbarten Tropfen häufig ein Linienmuster entsteht. Dies liegt daran, dass der Drucker zeilenweise von links nach rechts druckt und sich das Volumen der vorhergehenden Zeile zusammenzogen hat oder verdunstet ist, bevor die nächste Zeile gedruckt wird, wodurch ein Punktschluss zwischen Zeilen unwahrscheinlich wird. Im Vergleich zu den mit Toluol gedruckten Flächen (Abb. 35) ist eine deutliche Verbesserung der Kantenschärfe zu erkennen. Allerdings wurde Toluol mit einem Tropfenabstand von 5 μm gedruckt, wodurch ein starkes Auslaufen des bedruckten Bereichs zu erwarten ist.

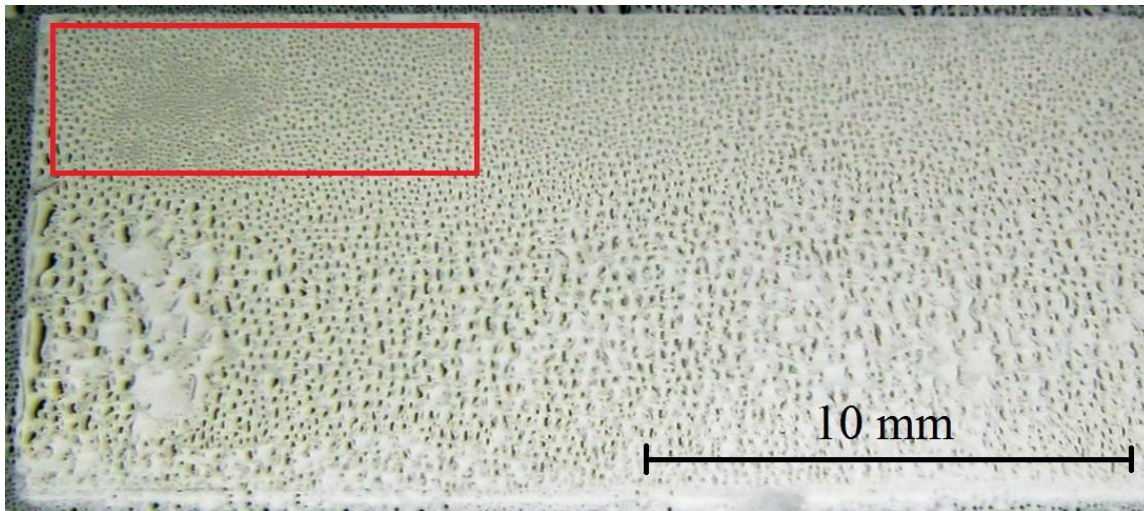


Abb. 35: Negativ einer photographischen Aufnahme der unterschiedlichen Benetzung von Kondenswasser auf bedruckter Probe. OTS in Toluol. Symbolische Darstellung des bedruckten Bereichs innerhalb der roten Linien. Tropfenabstand 5 μm .

Die bedruckten Proben wurden mittels Rasterkraftmikroskop untersucht. Alle Substrate die mit einem Tropfenabstand von weniger als 100 μm bedruckt wurden, weisen aufgrund des Zusammenschlusses der Tropfen zu einem Oberflächenfilm eine durchgängige Bedeckung auf, sodass in der Topographie keine Kanten oder Tropfenkonturen zu erwarten sind. Bei allen Proben ist eine gleichmäßige Verteilung von aus der Lösung adsorbierten OTS-Aggregaten zu erkennen, welche als helle Punkte erscheinen. Die höhere Konzentration zeigt ein OTS-Inselwachstum, dies ist deutlich an den helleren Flächen zu erkennen (Abb. 36 d).

Aufgrund der zeilenweisen Punktschlüsse in den photographischen Aufnahmen der Proben mit 120 μm Tropfenabstand (Abb. 34) ist zu vermuten, dass der Kontaktdurchmesser der Tropfen geringfügig größer ist. Damit wird der maximale Messbereich von 55 μm des AFMs deutlich überschritten. Trotz systematischer Verschiebung des Messbereichs waren bei den Proben III, IV und VII keine unterschiedlichen Bereiche, wie beispielsweise runde Kanten des Tropfenumrisses, auf der Oberfläche auszumachen

(Abb. 36). Es zeigt sich wie bei den restlichen Proben eine gleichmäßig mit OTS-Polymeren bedeckte Fläche.

Vermutlich werden die unbedruckten Bereiche durch das erste an den Druckvorgang angeschlossene Ultraschallbad mit OTS-Polymeren verunreinigt. Möglicherweise sind die den weißen Niederschlag bildenden OTS-Aggregate nach Lösung im Toluolbad in der Lage, Bindungen mit dem Substrat einzugehen. Somit entstünde eine OTS-Polymer-Lösung, die die gleichverteilten Klümpchen auf der Oberfläche verursacht.

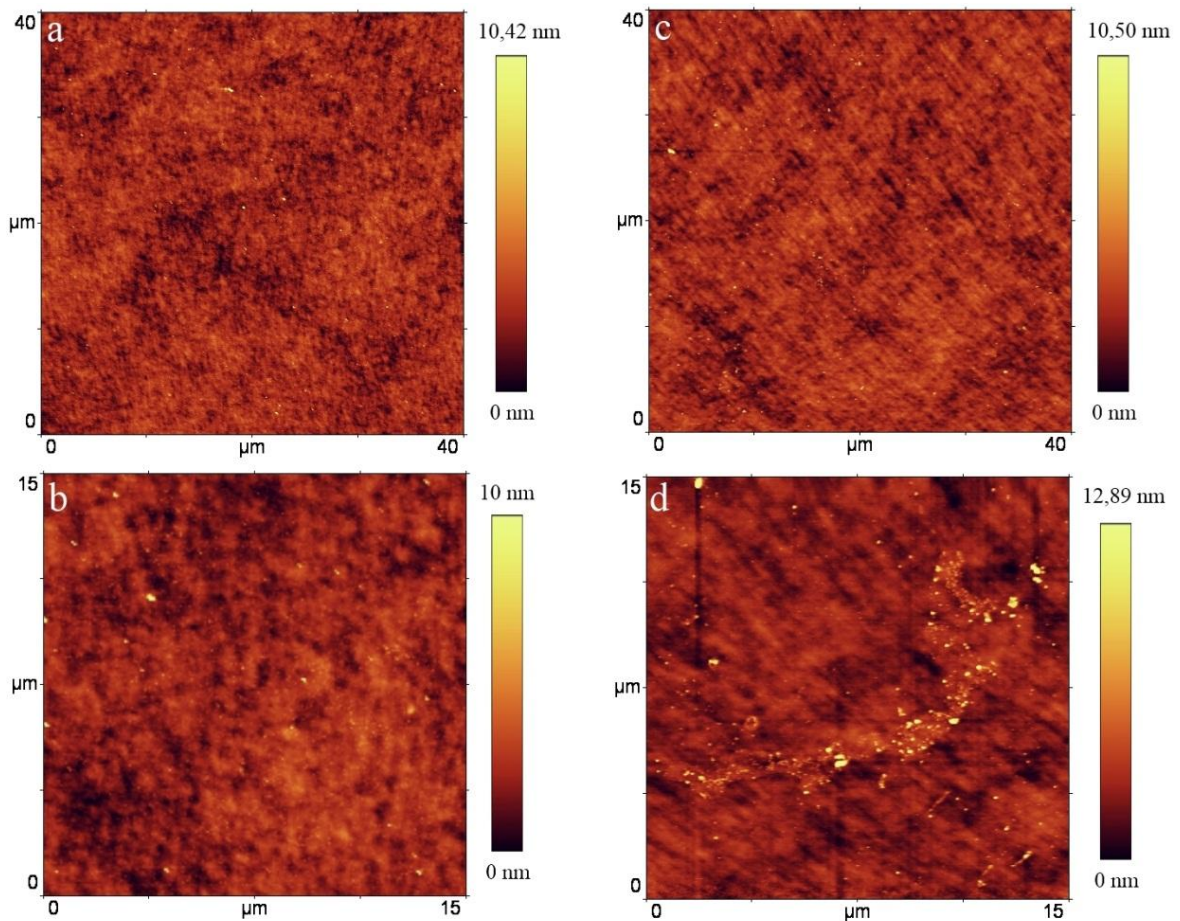


Abb. 36: AFM-Messungen der Topographie der bedruckten Proben. OTS in Mesitylen mit Tropfenabstand. **a, b)** Probe III, 0,5 mM, 120 μm . **c, d)** Probe VI, 2,0 mM, 160 μm . OTS-Inseln sind als hellere Flächen zu erkennen.

Des Weiteren wurden die bedruckten Substrate mittels Wasserkontaktwinkelmessungen untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Es zeigt sich, dass mit sinkendem Tropfenabstand die Größe des Kontaktwinkels zunimmt. Die höhere Konzentration erzielt ebenso größere Kontaktwinkel. Die Probe VI weicht von diesem Schema ab. Hier lag vermutlich, ähnlich den nasschemischen Versuchen, eine geringere Silanolgruppendichte vor. Zusätzlich kommt es bei Drucken mit kleinem Tropfenabstand, bei dem sich alle Einzeltropfen zu einem durchgängigen Oberflächenfilm

verbinden, zu einer Konvektion in der Flüssigkeit, welche zur Inhomogenität der Monolage führt. Dabei werden, ähnlich der Konvektion in einem Tropfen [76], die OTS-Moleküle in Richtung der Bereiche mit der stärksten Verdunstung verschoben. Die Vorstellung wird durch die gehäufte Polymerablagerung am Zeilenanfang unterstützt. Nur wenn der Tropfenabstand größer als der Kontaktdurchmesser des Tropfens ist, kann die bedruckte Fläche gleichmäßig mit OTS belegt werden.

Mit Hilfe der Wasserkontaktwinkel der bedruckten Bereiche ist es möglich, die Bedeckung zu berechnen. Hierfür wird die Gleichung (1) nach Cassie genutzt. Zusätzlich werden die Wasserkontaktwinkel des unbedruckten Substrats und einer hochgeordneten OTS-Monolage (110 °) benötigt. Die berechneten Bedeckungen der Proben sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Werte, bei denen keine Vollfläche gedruckt wurde, sind eingeklammert. Hier sollte die tatsächliche Bedeckung größer sein, da nur ein Teil der Fläche bedruckt ist.

Tabelle 7: Übersicht über die Kontaktwinkel der bedruckten Substrate. Berechnung der Bedeckung nach Gleichung (1). Zum Vergleich Ergebnisse der Versuche mit Toluol (vergleiche *PFD* Tagungsbeitrag).

Probe	Konzentration	Tropfenabstand	Wasserkontaktwinkel bedruckt	Wasserkontaktwinkel unbedruckt	OTS-Bedeckung
	mM	µm	°	°	%
I	0,5	40	51	30	19,6
II	0,5	80	42	30	10,2
III	0,5	120	41	30	(9,2)
VI	2,0	40	53	30	21,9
V	2,0	80	56	30	25,4
IV	2,0	120	52	30	(20,7)
VII	2,0	160	43	30	(11,2)
PFD	0,5	5	78	43	48,8

Durch die Nutzung des Gesetzes von *Cassie* kann der Kontaktwinkel in den bedruckten Bereichen für Substrate ohne Vollflächendruck berechnet werden. Dazu wird zunächst die theoretische Tropfenkontaktfläche, welche sich aus dem Kontaktwinkel und dem Volumen ergibt, mit dem Quadrat des Tropfenabstands d ins Verhältnis gesetzt, um die prozentuale Größe der bedruckten Fläche χ_{Druck} zu bestimmen. Mit den Gleichungen (17) bis (20) ergibt sich:

$$\chi_{Druck} = \frac{3V}{\pi \cdot 1 - \cos\theta \cdot \frac{2}{3} + \cos\theta} \cdot \frac{\frac{2}{3}}{d^2} \cdot \frac{2\pi \cdot 1 - \cos\theta}{d^2} \quad (38)$$

Somit kann nach Umstellen der Gleichung (1) zu

$$\theta_{Druck} = \arccos \frac{\cos \theta_{Misch} - \cos \theta_{SiO_2}}{\chi_{Druck}} + \cos \theta_{SiO_2} \quad (39)$$

mit dem gemessenen Wasserkontaktwinkel θ_{Misch} und dem Wasserkontaktwinkel für das unbedruckte Substrat θ_{SiO_2} der zu erwartende Kontaktwinkel in den bedruckten Bereichen θ_{Druck} berechnet werden. Die berechneten Werte sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Berechnung der Wasserkontaktwinkel (WKW) nach Cassie.

Probe	Tropfen- volumen	Kontakt- winkel	Kontakt- radius	Tropfen- abstand	Bedeckung	WKW	WKW	WKW
	V [pl]	θ_{Mes} [°]	r [µm]	d [µm]	χ_{Druck} [%/100]	θ_{SiO_2} [°]	θ_{Misch} [°]	θ_{Druck} [°]
III	10	5,95	49,65	120	0,54	30	41	48,8
IV	10	5,95	49,65	120	0,54	30	52	66,4
VII	10	5,95	49,65	160	0,30	30	43	65,1

Die Wasserkontaktwinkel aller Proben liegen trotz der Einwirkzeitverlängerung durch den höheren Siedepunkt des Mesitylens unterhalb der Werte der mit der Toluollösung bedruckten Substrate. Der durchschnittliche Wasserkontaktwinkel bei Toluol betrug rund 78° (Tabelle 7). Dieser Unterschied ist unter anderem durch das langsamere Schichtwachstum in Mesitylen zu erklären, welches auch bei den nasschemischen Versuchen beobachtet wurde. Allerdings sind die Versuche nicht direkt vergleichbar, da bei der verdrukten Toluollösung der Tropfenabstand 5 µm betrug. Mit Hilfe der Vorüberlegungen konnte durch die Erhöhung des Tropfenabstandes die Kantenschärfe deutlich verbessert werden, wodurch homogener bedruckte Bereiche entstehen.

Die optische Untersuchung der Proben deutet auf einen Kontaktradius von circa 60 µm hin (Abb. 34). Der vorhergesagte Kontaktradius der Tropfen beträgt 50 µm und weicht um rund 17 % ab. Dieser wurde mit den fehlerbehafteten Größen Volumen und Kontaktwinkel berechnet. Zusätzlich treffen die Tropfen mit einer hohen Geschwindigkeit auf das Substrat. Es ist zu vermuten, dass die Tropfen durch die Energie des Aufpralls zu Beginn einen höheren Kontaktradius aufweisen, ähnlich wie dies bereits bei Wassertropfen gezeigt werden konnte [99]. Diese These wird auch durch die zeilenweisen Punktschlüsse gestützt. Dabei verbindet sich der flache auftreffende Tropfen mit dem schon auf der Oberfläche befindlichen Tropfen zu einem länglichen Volumen, wodurch der Abstand zur nächsten Zeile vergrößert wird.

Die möglichen Wertebereiche der Größen Tropfenvolumen und Tropfengeschwindigkeit sind sehr groß. Jedoch schwanken die Werte bei gleichbleibenden Parametern nur gering. Um genaue Aussagen über die tatsächlichen Werte und deren Fehler treffen zu können, sind weitere Messungen notwendig. Gleiches gilt ebenso für den Kontaktwinkel. Ob der Kontaktwinkel des großen Mesitylentropfens und jener des vergleichsweise kleinen Tintentropfens demselben Wert entsprechen, gilt es noch zu zeigen. So ziehen sich die Fehler durch die Berechnungen und lassen keine genauen Aussagen zu, jedoch konnten durch die Vorbetrachtungen Tendenzen bestimmt werden. Mit deren Hilfe ist es letztendlich möglich, die Güte der Druckergebnisse zu verbessern.

4 Subtraktive Strukturierung

4.1 Stand der Forschung

An der Professur für optische Spektroskopie und Molekülphysik (*OSMP*) wurde bereits 2010 eine Diplomarbeit mit dem Titel: „Untersuchung der Diffusion und der Anbindung von Farbstoffen an nanostrukturierten Grenzflächen“ erstellt [100]. In dieser Arbeit von *Sebastian Schubert* wird unter anderem die laserinduzierte Dehydroxilation von Siliziumoberflächen behandelt, die auf die Forschung von *Hartmann* et al. [26; 101; 102] aufbaut. Die hier vorliegende Arbeit beruht auf den gleichen Grundlagen, da sowohl die Methodik als auch der Mechanismus zur Desorption der Monolage mit der Dehydroxilation identisch sind. Zusätzlich wird auf das Zustandekommen der Linienbreite eingegangen.

4.1.1 Laserfokus

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren zur Oberflächenstrukturierung. Typische Beispiele hierfür sind Mikrokontaktdruck [19-23] und elektrochemische Strukturierung [103; 104], aber auch tintenbasierte (vergleiche Abschnitt 3) oder optische Methoden, die kontaktloses Strukturieren ermöglichen. Zu letzteren zählt unter anderem die Photolithographie mit Masken [24]. Eine weitere Möglichkeit bietet die photochemische Desorption mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls, die in dieser Arbeit zum Einsatz kommt. Ein Vorteil gegenüber der Photolithographie ist, dass keine Masken benötigt werden, sich jedoch die Bearbeitungszeit durch das sequenzielle Vorgehen verlängert. Bei diesem Verfahren wird ein Laserstrahl mittels eines Objektivs auf eine Probe so fokussiert, dass sehr hohe Leistungsdichten ($>1 \text{ MW/cm}^2$) erzielt werden. Mit dieser Methode können unter Normalbedingungen Strukturbreiten erzeugt werden, die kleiner als das Auflösungsvermögen des Objektivs sind. So wurde gezeigt, dass mit einem $2,5 \mu\text{m}$ großen Laserspotdurchmesser Strukturen von 200 nm Breite generiert werden können [26].

Die endliche Apertur eines verlustfreien, idealen optischen Systems führt bei der Abbildung von Lichtstrahlen zu Beugungserscheinungen. So wird beispielsweise ein paralleles Lichtbündel eines Laserstrahls, das auf eine kreisförmige Linse trifft, nicht in einem Punkt abgebildet, sondern entsprechend der *Fraunhofer*-Beugung zu einem Muster gebeugt. Dieses *Airy*-Beugungsmuster kann mit der räumlichen Intensitätsverteilung

$$I(\rho) = I_0 \cdot \frac{4 \cdot J_1(\rho)}{\rho} \quad \text{mit} \quad \rho = \frac{2\pi \cdot r \cdot NA}{\lambda} \quad (40)$$

beschrieben werden und entspricht der Fouriertransformation der Apertur [105; 106]. Hierbei entspricht ρ dem normierten radialen Abstand, der sich aus der Wellenlänge λ , der numerischen Apertur A_N und dem Abstand r ergibt. $J_1(\rho)$ ist die Besselfunktion erster Ordnung und I_0 die maximale Intensität im Zentrum der *Airy*-Scheibe.

Ein paralleles Strahlenbündel eines Lasers weist ein gaußförmiges Strahlprofil mit der Intensitätsverteilung

$$I(r) \propto \exp -\frac{r^2}{2\sigma_G^2} \quad (41)$$

auf und ist gegenüber der Fouriertransformation forminvariant. Somit bleibt das Strahlprofil erhalten, jedoch wird die Gaußbreite σ_G zu

$$\sigma_G = \frac{\lambda}{\pi \cdot A_N} \quad (42)$$

verändert. Laut Definition ist der Spotdurchmesser des Fokus eines Objektivs durch

$$d_{Fokus} = \frac{4\lambda}{\pi \cdot NA} \quad (43)$$

festgelegt. Der Fokusbereich entspricht der Breite der Gaußverteilung an der Stelle, an der der Wert auf $\frac{1}{e^2} = 13,5\%$ abgefallen ist [107].

4.1.2 Photothermische Desorption

Zur photothermischen Desorption einer Silan-Monolage wird ein fokussierter Laserstrahl genutzt. Ein Photon mit der Wellenlänge $\lambda = 532\text{ nm}$ und der daraus resultierenden Energie

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 2,33\text{ eV} \quad (44)$$

trifft auf eine OTS-beschichtete Siliziumoxidoberfläche (Abb. 37), wobei h dem Planckschen Wirkungsquantum und c der Lichtgeschwindigkeit entspricht [105].

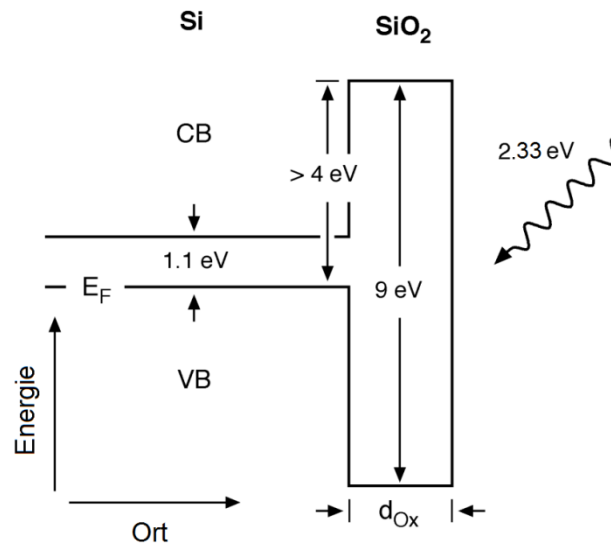


Abb. 37: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur des Si/SiO₂-Substrats (modifiziert nach *Hartmann et al.* [101]). Mit Oxidschichtdicke d_{Ox} , bei Einstrahlung mit 532 nm. Valenzband – VB, Leitungsband – LB, Fermienergie – E_F .

Die Absorption des Photons ist auf verschiedene Weisen möglich. Hierbei wird zwischen einem direkten und einem indirekten Absorptionsmechanismus unterschieden. Der direkte Mechanismus basiert auf der unmittelbaren Anregung der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle der Monolage durch die Photonen. Die Austrittsarbeit eines OTS-Moleküls in einer Monolage kann anhand der Ionisierungsenergie langkettiger n-Alkane mit 8 bis 10 eV abgeschätzt werden [108]. Zur Photolyse der OTS-Schicht, also der Spaltung der Moleküle, ist die Photonenenergie von 2,33 eV nicht ausreichend. Weiterhin ist aufgrund der geringen Energiedichte keine Multiphotonenabsorption möglich, sodass ein direkter Anregungsmechanismus ausgeschlossen werden kann [26]. Somit muss für die Dekomposition der Monolage ein indirekter Mechanismus verantwortlich sein, der durch die Anregung im Inneren des Substrats ausgelöst wird. Die Bandlücke des Siliziumoxids beträgt 9 eV und ist zu groß um die Photonen mit 532 nm Wellenlänge zu absorbieren, hingegen ist bei reinem Silizium mit einer Bandlücke von 1,1 eV eine Absorption möglich (Abb. 37) [101].

Im Inneren des Siliziums werden die Photonen absorbiert, wodurch heiße Elektronen entstehen. Unter der Voraussetzung, dass reaktive Spezies vorhanden sind, können photochemische oder photothermische Reaktionen ausgelöst werden. Wird keine Reaktion initiiert, relaxieren die Elektronen durch inelastische Streuung an Phononen ins Valenzband. Dies geht durch die an das Kristallgitter übertragene Energie mit einer starken Wärmeentwicklung einher. Ist die Temperatur hoch genug, kommt es zu einer Degeneration der OTS-Monolage. Das Temperaturprofil $T(r, t)$ des Laserstrahls auf der Oberfläche des Siliziums kann mit der Wärmeleitungsgleichung:

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \kappa \cdot \nabla T + \alpha \cdot I \quad (45)$$

berechnet werden. Hierbei ist ρ die Dichte, c_p die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck, κ die thermische Leitfähigkeit, α der Adsorptionskoeffizient des Siliziums und I die Intensität der einfallenden Strahlung [102].

Zur Vereinfachung kann von einem stationären Temperaturprofil des Lasers ausgegangen werden. Bei konstanten Materialgrößen und einem gaußförmigen Strahlprofil, ergibt sich die stationäre Lösung der Wärmeleitungsgleichung [102]:

$$\Delta T(r) = \Delta T_{max} \cdot I_0 \cdot \frac{2r}{d_{Fokus}}^2 \cdot \exp - \frac{2r}{d_{Fokus}}^2 \quad (46)$$

Dabei ist I_0 die modifizierte *Bessel*-Funktion nullter Ordnung und

$$\Delta T_{max} = \frac{2 \cdot P(1-R)}{\kappa \cdot d_{Fokus} \cdot 2\pi} \quad (47)$$

der maximale Temperaturanstieg im Zentrum des Fokus, welcher stark von der einestrahlten Leistung P und der Reflektivität R der Probe abhängt. Aufgrund der Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Siliziums bei hohen Temperaturen und der gleichzeitig geringfügigen Erhöhung der Reflektivität, muss die von konstanten Materialparametern ausgehende Gleichung (46) mit Hilfe einer Linearisierung durch eine *Kirchhoff*-Transformation angepasst werden. Mit der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ergibt sich eine Lösung für die radiale Temperaturverteilung [101]:

$$T(r) = T_k + (T_0 - T_k) \cdot \exp \frac{\Theta(r)}{T_0 - T_k} \quad (48)$$

Im Vergleich zu Gleichung (46) entsteht ein schmaleres Temperaturprofil mit erhöhtem Maximum (Abb. 38 a). Dabei entsprechen T_0 der Raumtemperatur und T_k einem Parameter zur Temperaturanpassung der Wärmeleitfähigkeit. Weiterhin ist $\Theta(r)$ die linearisierte Temperaturerhöhung. Gleichung (48) vernachlässigt die geringfügigen Reflektivitätsänderungen und gilt nur unterhalb des Schmelzpunktes, da sich mit Aufschmelzen des Substrates die optischen und thermischen Eigenschaften abrupt ändern. Der Schmelzpunkt von Silizium liegt bei 1685 K [102], der von Quarz hingegen bei 1986 K [109].

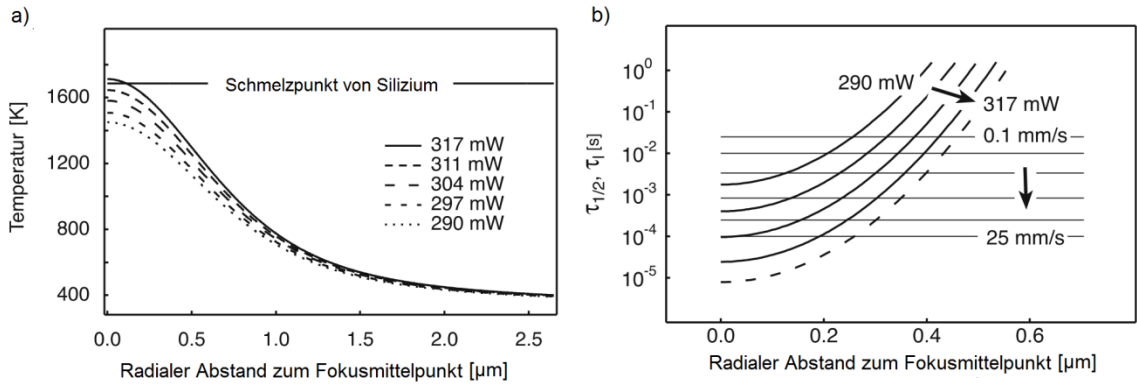


Abb. 38: Gaußförmiges Temperaturprofil und Linienbreite (modifiziert nach *Balgar* et al. [102]). **a)** Berechnete Temperaturprofile für verschiedene Laserleistungen. **b)** Berechnete Variation der Halbwertszeit (gebogene Linien) und der geschwindigkeitsabhängigen Verweilzeiten (horizontale Linien). Schnittpunkte ergeben jeweils halbe Linienbreite.

Die lokale Temperaturerhöhung bewirkt eine Oxidation der OTS-Monolage. Bei einer dauerhaften Temperatur von 525 K beginnen die Moleküle allmählich zu desorbieren [65] (vergleiche Abschnitt 2). Allerdings ist eine höhere Temperatur nötig, um bei den kurzen Verweildauern des Laserfokus eine Desorption auszulösen.

Durch die Bewegung des Spots mit dem Durchmesser d_{Fokus} und der Geschwindigkeit v entsteht für einen Punkt eine Verweilzeit τ

$$\tau = \frac{d_{Fokus}}{v}, \quad (49)$$

die angibt, wie lange der Punkt bestrahlt wird [101]. Die Verweilzeit des Lasers auf einem Punkt, die der Länge der thermischen Anregung entspricht, liegt abhängig von der Geschwindigkeit im Millisekundenbereich. Je nach Aufbau kann die maximale Schreibgeschwindigkeit 25 mm/s betragen. Das Temperaturprofil etabliert sich schnell und setzt die Reaktion zur Zersetzung der Schicht in Gang. Nach dem Ende der Anregung wird die Temperatur durch thermische Diffusion ähnlich schnell wieder abgebaut. Somit kann die Näherung zur stationären Wärmeleitungsgleichung gerechtfertigt werden. Also wird die Reaktionszeit durch die Verweildauer bestimmt. Am Rand der strukturierten Linie entsteht eine ansteigende Flanke. An dem Punkt, wo die Dicke der Monolage nur noch die Hälfte beträgt, entspricht die Verweildauer gerade der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der Reaktion. Letztere lässt sich anhand der Temperatur T durch die *Arrhenius*-Gleichung [101]

$$\tau_{1/2} = A \cdot \exp \frac{E_A}{RT} \quad (50)$$

mit A dem Vorfaktor, E_A der Aktivierungsenergie und R der idealen Gaskonstante bestimmen. Generell ist die Halbwertszeit umgekehrt proportional zur Schreibgeschwindigkeit. Die genaue Verknüpfung der beiden wird durch die Ordnung der Reaktion bestimmt. Für die erste Ordnung gilt $\tau_{1/2} = \ln 2/k$, mit der Zerfallskonstante k .

Über die thermische Zersetzungskinetik der Alkylsiloxan-Monolagen ist leider nicht viel bekannt. Jedoch kann zwischen einer langsamen Oxidation der Monolage bei einer Temperatur von 500 bis 800 K und einer schnellen Reaktion bei über 1000 K unterschieden werden. Offensichtlich findet eine Verbrennung der Moleküle ab Temperaturen von mehr als 1300 K statt. Dabei werden die Kohlenwasserstoffketten zersetzt, gefolgt von einer Oxidation der Fragmente [102].

Die Aktivierungsenergie zum Start der Zersetzung wurde aus dem Experiment mit (425 ± 25) kJ/mol bestimmt und ist damit überraschend hoch. Allerdings ist die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion vergleichsweise gering, da die Ausbreitung der Reaktion ein Prozess mit einer niedrigen Energiebarriere ist [102]. Mit dem Vorfaktor und der Aktivierungsenergie ist es möglich, die laterale Variation der Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Laserleistungen zu berechnen (Abb. 38 b). Ist die Verweildauer größer als die Reaktionshalbwertszeit wird die Monolage komplett entfernt. Hingegen ist bei kürzeren Verweildauern des Lasers die Zersetzung der Schicht vernachlässigbar. Nur an den Kanten der Linien gibt es sehr schmale Bereiche ($\ll 100$ nm), in denen eine teilweise Entfernung der organischen Beschichtung auftritt. Die halbe Linienbreite entspricht den Schnittpunkten der jeweiligen Kurven der Reaktionshalbwertszeit für die Laserleistung mit den Geraden, die für die Verweilzeit bei einer bestimmten Geschwindigkeit stehen (Abb. 38 b).

Die Erhöhung der Laserleistung bewirkt eine Verbreiterung der Linien. Bei Leistungen mit einer resultierenden Temperatur von mehr als 1700 K kommt es zum Aufschmelzen des Substrates. Mit höheren Schreibgeschwindigkeiten ist durch die verkürzte Reaktionszeit eine Abnahme der Linienbreite zu erwarten. Theoretisch sind bei geringer Leistung und hohen Geschwindigkeiten auch Linienbreiten unter 200 nm möglich. Jedoch ist in diesem Bereich mit eher unregelmäßigen Linieneigenschaften zu rechnen, da der Prozess in diesem Bereich sehr sensitiv auf kleine Änderungen der Parameter reagiert [102].

4.2 Experimentelles

4.2.1 Substratpräparation

Die für die subtraktiven Strukturierungsversuche verwendeten Siliziumsubstrate sind vom selben Wafer wie die für die Druckversuche genutzten. Sowohl das Vorgehen zur

Reinigung und Anreicherung der OH-Gruppendichte als auch die Lagerung in hochreinem Wasser bis zur Beschichtung ist mit den Druckversuchsvorbereitungen identisch. Die Silanisierung der Probenoberflächen wurde mit einer circa 5 mM OTS-Lösung in Toluol durchgeführt. Die Erstellung der Lösung passierte immer unmittelbar vor der Beschichtung durch die Kombination von 50 µl OTS und 50 ml Toluol. Die Substrate wurden unter Normalbedingungen einem 24-stündigen Tauchvorgang in der Silan-Lösung unterzogen.

Die abschließende Behandlung der Proben beinhaltete jeweils drei circa fünf-minütige Ultraschallbäder in Toluol, Aceton und Ethanol (in dieser Reihenfolge) mit *Milli-Q*-Spülvorgängen nach jedem Bad. Nach Entfernung der restlichen Feuchtigkeit mit Stickstoff waren die Probenoberflächen zur Laserstrukturierung bereit. Zur Kontrolle der OTS-Schichtgüte wurden die Oberflächen aller Substrate stichprobenartig mit Wasserkontaktwinkelmessungen untersucht. Bei einem Wasserkontaktwinkel von circa 110° wurde von einer geschlossenen hochgeordneten Monolage ausgegangen.

4.2.2 Versuchsaufbau

Zur subtraktiven Strukturierung der OTS-Schichten wurde ein Versuchsaufbau realisiert. Die bereits bestehende Versuchsanordnung der vorangegangenen Arbeit zum Thema Laserstrukturierung von Sebastian Schubert [100] wurde übernommen, ergänzt und verändert, bis diese den neuen Anforderungen entsprach (Abb. 39).

Als Quelle dient ein frequenzverdoppelter Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG) Laser *Millenia Pro* der Firma *Spectra Physics* mit einer Frequenz von 532 nm und einer regelbaren Ausgangsleistung zwischen 230 mW und 10 W. Der Laserstrahl wird über eine Linse aufgeweitet und über Spiegel auf ein im Auflichtmodus betriebenes Objektiv (*Planachromat*) der Firma *Zeiss* gelenkt. Dabei ist die nicht kollimierte Strahlaufweitung so justiert, dass das 12,5-fach Objektiv mit einer numerischen Apertur von 0.25 vollständig ausgeleuchtet wird. Somit ergibt sich rein rechnerisch nach Gleichung (42) ein Spotdurchmesser im Fokus von 2,7 µm. Da das *Zeiss*-Objektiv vermutlich verklebt wurde, darf die Leistung des einfallenden Laserstrahls 2 W nicht übersteigen [110]. Die Fokussierung des Laserspots auf der Probe wird mit Hilfe einer Z-Verschiebung durch eine Mikrometerschraube umgesetzt.

Zusätzlich wurde eine Parallelisierung des Strahlengangs realisiert, um die Ausleuchtung des Objektivs während der Verschiebung in Z-Richtung zur Fokussierung konstant zu halten. Zur Unterbrechung des Laserstrahls wurde ein Verschluss (*Beam-Shutter*) in den Strahlengang eingebracht.

Zur Verschiebung der zu strukturierenden Proben in X- und Y-Richtung wird der Probentisch durch zwei Schrittmotoren (*8MT173-20*, *Standa*) mit Positionsenncoder verschoben. Diese werden über einen Controller (*8SMC1-USBhF*, *Standa*) mittels eines LabView-Programms angesteuert (Abb. 40).

Dieses Programm zur Ansteuerung der Schrittmotoren gibt die Möglichkeit, Geschwindigkeit und Genauigkeit für die jeweiligen Achsen zu wählen. In den beiden Linienmodi (Kamm und Mäander) kann neben Linienlänge, -abstand und -richtung auch die Größe der zu fahrenden Fläche eingestellt werden. Weiterhin werden alle wichtigen Daten über den Status der Achsen angezeigt. Das Programm wurde selbst entwickelt und dessen Programmcode befindet sich im Anhang.

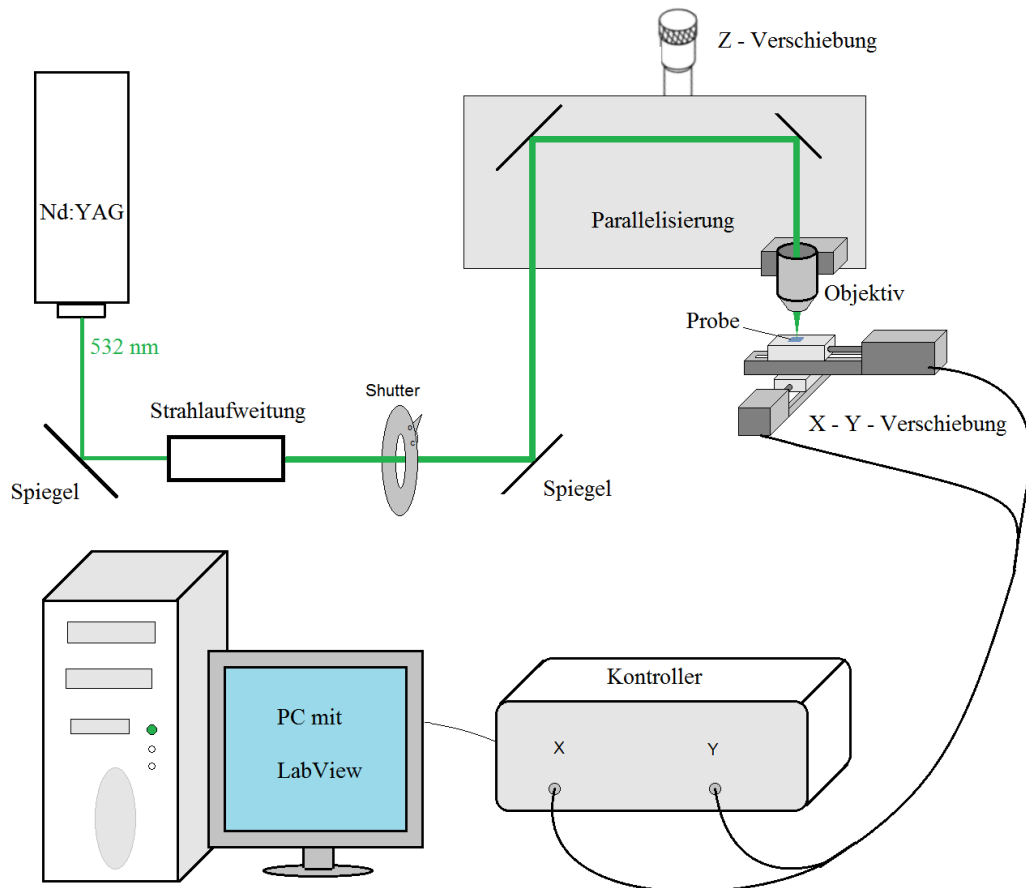


Abb. 39: Versuchsaufbau zur Laserstrukturierung.

Mit diesem Verschiebetisch ist theoretisch eine Positionierungsgenauigkeit von $0,16\ \mu\text{m}$ ($1/8$ Schrittmodus) bei einer maximalen Geschwindigkeit von $6,5\ \text{mm/s}$ (Vollschrittmodus) möglich. Die Probe wird plan auf den oberen Tisch der Linearverschiebung aufgelegt und festgeklemmt. Somit wird gewährleistet, dass sich das Substrat nahezu immer in derselben Brennebene des Objektivs befindet und sich die Probe nicht durch die schnellen Richtungswechsel verschiebt.

Die Breite der mit dem Aufbau erzeugten Strukturen ist von mehreren Parametern abhängig. Im stationären Fall wird die Spotgröße vom Fokus und der Leistung beeinflusst. Je höher die Leistung des Lasers bei gleichbleibendem Fokus, umso größer wird auch

die Fläche, auf der die Monolage desorbiert wird. Dies ist mit der Erhöhung des Temperaturprofils auf der Oberfläche zu erklären. Der Zusammenhang zwischen Leistung und Strukturbreite ist nicht linear. Der Fokus beeinflusst die Laserspotgröße und damit auch die Leistung pro Fläche, kurzum die Leistungsdichte. Liegt der Fokus direkt auf der Probe, hat der Brennpunkt die kleinstmögliche Fläche. Somit kann bei minimaler Leistung, bei der eine Desorption möglich ist, die minimale Strukturbreite erzeugt werden. Ein weiterer Parameter der erzeugten Strukturbreite ist die Geschwindigkeit. Wird die Probe unter dem Laserspot in x- beziehungsweise y-Richtung verschoben, so entstehen Bereiche mit einer Verweildauer des Spots. Der Zusammenhang zwischen der Länge der mittleren Verweildauer und Strukturbreite ist nicht linear.

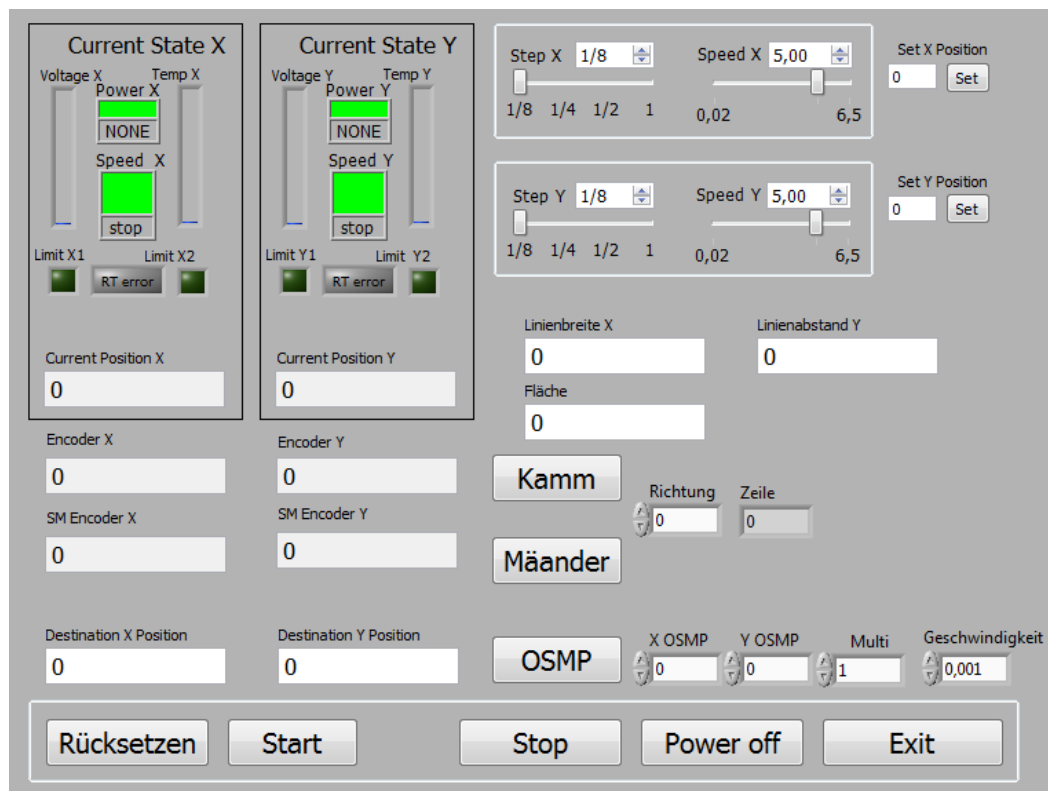


Abb. 40: LabView-Programmoberfläche zur Steuerung des Verschiebetisches.

Es zeigte sich, dass die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe nicht einfach zu bewerkstelligen ist. Durch den großen Fahrbereich von $(20 \times 20) \text{ mm}^2$ ist es nahezu unmöglich, eine Probe so zu justieren, dass alle Bereiche der Oberfläche in der Brennebene liegen. Bereits eine minimale Verkipfung des Tisches führt zur stellenweisen Defokussierung des Lasers. Erschwerend kommt hinzu, dass durch die Rotation der Motoren der Probenstisch in Schwingung versetzt wird. Dieser Effekt äußert sich je nach Geschwindigkeit unterschiedlich stark in einer Wellenform der strukturierten Linien. Laut Hersteller können durch eine Nachrüstung von Schwungmassen diese Schwingungen gedämpft werden.

Zur Fokussierung der Probe wird die Laserausgangsleistung zunächst auf 550 mW gestellt und die Mikrometerschraube für die z-Richtung des Objektivs solange verstellt, bis die Größe des Rückreflexes der Probenoberfläche an der Wand minimal wird. Durch weiteres behutsames Verdrehen der Mikrometerschraube kann auf der Probenoberfläche ein Intensitätsmaximum beobachtet werden. Hier ist der Fokus erreicht und innerhalb weniger Sekunden kann ein Aufschmelzen der Substratoberfläche beobachtet werden. Dabei ändert sich die Lichtstreuung auf der Probe deutlich. Es hat sich als nützlich erwiesen, vor einer Strukturierung die vier Eckpunkte der Probe anzufahren und die Fokussierung zu kontrollieren. Üblicherweise ist die Fokussierung auf einer Fläche von mindestens $(2 \times 2) \text{ mm}^2$ gegeben. Die Größe der strukturierten Flächen liegt aufgrund der komplizierten Fokussierung bei maximal $(6 \times 6) \text{ cm}^2$, jedoch wurde meist ein kleinerer Bereich von $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ abgerastert. Durch das Aufschmelzen bei der Einstellung der Fokussierung war es möglich, Markierungen auf der Probe zu setzen, welche im Lichtmikroskop gut zu erkennen waren. So konnte eine schnelle Positionierung des AFM-Kopfes über dem strukturierten Bereich ermöglicht werden, ohne die Probe großflächig absuchen zu müssen.

Anfänglich wurde der Aufbau ohne Strahlparallelisierung und Strahlaufweitung betrieben. Somit änderte sich der Strahlengang beim Fokussieren durch die Verschiebung des Spiegels in z-Richtung. Durch die Strahlaufweitung wird das Objektiv besser ausgeleuchtet, wodurch ein kleinerer Fokusedurchmesser erreicht wird.

Vor den Veränderungen des Aufbaus lag die Transmission der Laserausgangsleistung bei 77 % [100]. Der Leistungsverlust des fertigen Aufbaus wurde ebenfalls vermessen. Für die transmittierte Leistung ergab sich eine lineare Abhängigkeit von der Laserausgangsleistung. Der Leistungsverlust liegt bei rund 39 %. Das Diagramm der Vermessung befindet sich im Anhang. Mit dem Durchmesser von $2,7 \text{ }\mu\text{m}$ des fokussierten Laserstrahls auf der Probe ergibt sich eine Leistungsdichte von $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ W/cm}^2$ je W der ausgesendeten Laserleistung.

Die Strukturen wurden alle im Modus Mäander geschrieben. Dabei wird nach jeder strukturierten Linie die 2. Achse an die Startposition der nächsten Linie gefahren. Dadurch wird jede Linie auf dem Substrat nur einmal strukturiert.

Die Untersuchung der Variation der Geschwindigkeit konnte durch ein zyklisches Wiederholen fünf unterschiedlicher Schreibgeschwindigkeiten erzielt werden. Somit ist es möglich, mit einer AFM-Messung mehrere Linien verschiedener Geschwindigkeiten gleichzeitig zu vermessen. Dabei kann die Geschwindigkeit der Linien anhand der breitesten Linie zugeordnet werden, da diese eindeutig der langsamsten Fahrgeschwindigkeit zugehört. Sämtliche AFM-Messungen erfolgten im kontaktlosen Modus mit einem Rasterkraftmikroskop der Firma *Anfatec Instruments AG* unter Normalbedingungen. Dafür wurden Messspitzen vom Typ „NCHV-W“ der Firma *Bruker* verwendet.

4.2.3 Deposition von Nanopartikeln

Nach der Strukturierung wurden die Substrate mit *Milli-Q*-Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Durch das Betropfen der Probe mit Ethanol kann der strukturierte Bereich sichtbar gemacht werden, da an den unstrukturierten Stellen eine Entnetzung eintritt (Abb. 41). Ist der Ethanolfilm dünn genug, entnetzt der strukturierte Bereich linienweise.

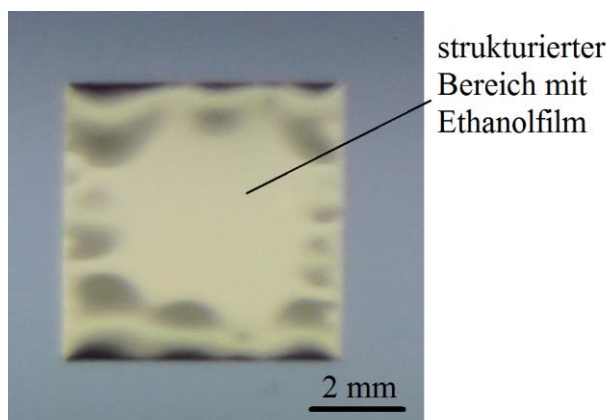


Abb. 41: Siliziumsubstrat mit strukturierter OTS-Schicht und Ethanolfilm.
Nur der strukturierte Bereich von 6x6 mm wird benetzt.

Für die Versuche zur Abscheidung von Nanopartikeln wurde eine Lösung aus 2 ml *Milli-Q*-Wasser und 50 µl Polystyrolkugel-Lösung (*Thermo Scientific*) genutzt, welche vor den Versuchen für fünf Minuten im Ultraschallbad dispergiert wurden. Die Polystyrolkugeln haben einen Durchmesser von 260 nm und sind aus der *Latex Mikrosphäre Suspensionen Serie 5000* der Firma *Thermo Scientific*.

Die Deposition der Nanopartikel wurde mittels Aufschleudern (englisch: *spin-coating*), Eintauchen (englisch: *dip-coating*) und Eindampfen der Lösung durchgeführt. Für alle Versuche mit der Polystyrolkugel-Lösung wurden ausschließlich Teflongefäße benutzt. Beim Aufschleudern wurde ein 50 µl Tropfen der Lösung auf die Probe gesetzt. Nach 30 Sekunden Einwirkzeit wurde die Lösung bei 3000 Umdrehungen pro Minute von der Oberfläche entfernt. Zum Eintauchen wurden die Substrate zunächst für 60 Sekunden in der Lösung belassen. Anschließend erfolgte die Entnahme der Proben mit einer gleichmäßigen Bewegung von 5 mm/min. Beim Eintauchen und Eindampfen wurden die Proben stets so in die Lösung getaucht, dass sich die strukturierten Linien senkrecht zum Meniskus der dispergierten Lösung befanden. Die Eindampfversuche erfolgten mit einer Schräglage des Substrates von circa 45° im Trockenofen bei 60 °C. Nach spätestens 24 Stunden war die Lösung eingetrocknet und die Probe zur Vermessung bereit. Von einem erneuten Spülvorgang der Proben zur Reinigung wurde abgesehen, da dadurch die abgelagerten Partikel entfernt worden wären.

4.3 Auswertung und Diskussion

Ziel der Versuche war es, auf einer OTS-Oberfläche per laserinduzierter Desorption Linien mit einer Breite im Submikrometerbereich zu erzeugen. An den entstehenden Strukturen aus hydrophilen und hydrophoben Linien sollte eine selektive Abscheidung von Nanopartikeln ermöglicht werden.

4.3.1 Linienbreite

Zu Beginn der Versuche erfolgte die Strukturierung der Proben ohne Strahlaufweitung und Parallelisierung des Strahlengangs. Wie bereits erwähnt, gestaltete sich die Fokussierung des Aufbaus als schwierig. Jedoch war nach einigen missglückten Versuchen mit Hilfe des gesammelten empirischen Wissens eine nahezu reproduzierbare Strukturierung möglich. Zunächst erfolgte die Ermittlung der geeigneten Leistung. Wie bereits erwähnt betrug der Leistungsverlust vor dem Umbau der Versuchsanordnung 23 % [100]. Bei einer Laserausgangsleistung von 700 mW erreichte somit die Leistung auf der Substratoberfläche 539 mW. Die geschriebenen Linien wurden mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Sie sind in den AFM-Aufnahmen deutlich zu erkennen (Abb. 42). Diese zeigen eine Wellenform sowie Unregelmäßigkeiten in der Breite, die auf die durch die Rotation der Schrittmotoren verursachten Vibrationen des Probentisches zurückzuführen sind. Außergewöhnlich ist, dass die Ränder der Linien so deutlich im Phasenbild abzeichnen. Die helleren Bereiche deuten auf eine härtere Schicht hin. Es ist zu vermuten, dass die an diesen Stellen vorherrschende Temperatur eine Neuordnung der OTS-Schicht ermöglichte. Somit würden die in die Schicht eingebauten OTS-Aggregate entfernt, wodurch eine parallele Anordnung der Kohlenwasserstoffketten ermöglicht werden könnte. Es sind weitere Messungen notwendig, um diese Vermutung zu bestätigen.

Das Vorhandensein einzelner OTS-Aggregate in den strukturierten Bereichen, gut zu erkennen an den einzelnen hellen Punkten (Abb. 42 b), lässt vermuten, dass die Fokussierung ungenügend oder die Leistung zu gering war. Somit war die lokale Temperatur zu niedrig, um bei der Geschwindigkeit von 6,5 mm/s eine vollständige Desorption der OTS-Moleküle zu erreichen. Die erwähnten Aggregate sind Zusammenschlüsse von mehreren OTS-Molekülen, die beim Herstellungsprozess aus der Lösung auf der Oberfläche adsorbierten. An den Stellen, wo eine Desorption der OTS-Moleküle gelang, war die Struktur des Siliziumoxids zu erkennen. Diese glich den Topographieaufnahmen einer unbehandelten Substratoberfläche ohne OTS-Schicht (vergleiche Abb. 42 und Abb. 43). Die Vermessung der durchschnittlichen Linienbreite aus dem AFM-Phasenbild ergab einen Wert von $(1,2 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Hierfür wurde, wie bei allen folgenden Messungen, die Breite an 15 Stellen bestimmt und die Standardabweichung ermittelt. Die Tiefe der Linien schwankte sehr stark und lag zwischen 1,2 und 3,7 nm. Eine OTS-

Monolage hat eine maximale Höhe von 2,6 nm [16; 58]. Somit ist zu vermuten, dass die Siliziumoxidoberfläche verändert wurde. Jedoch zeigt sich im Vergleich zu anderen aufgeschmolzenen Linien keine Blasenstruktur. Weiterhin sprechen das Vorhandensein der OTS-Aggregate sowie die Siliziumoxidstruktur in den desorbierten Bereichen gegen eine Veränderung der Oberfläche. Die Tiefe der Linien kann mit einer OTS-Multilage erklärt werden. Dabei werden bei der Sichtbildung bereits polymerisierte OTS-Aggregate aus der Lösung in die Monolage eingebunden, wodurch die Schichtdicke ansteigt. Allerdings konnte noch keine Ellipsometriemessung an der Probe durchgeführt werden, um Gewissheit über den letzten Punkt zu erlangen.

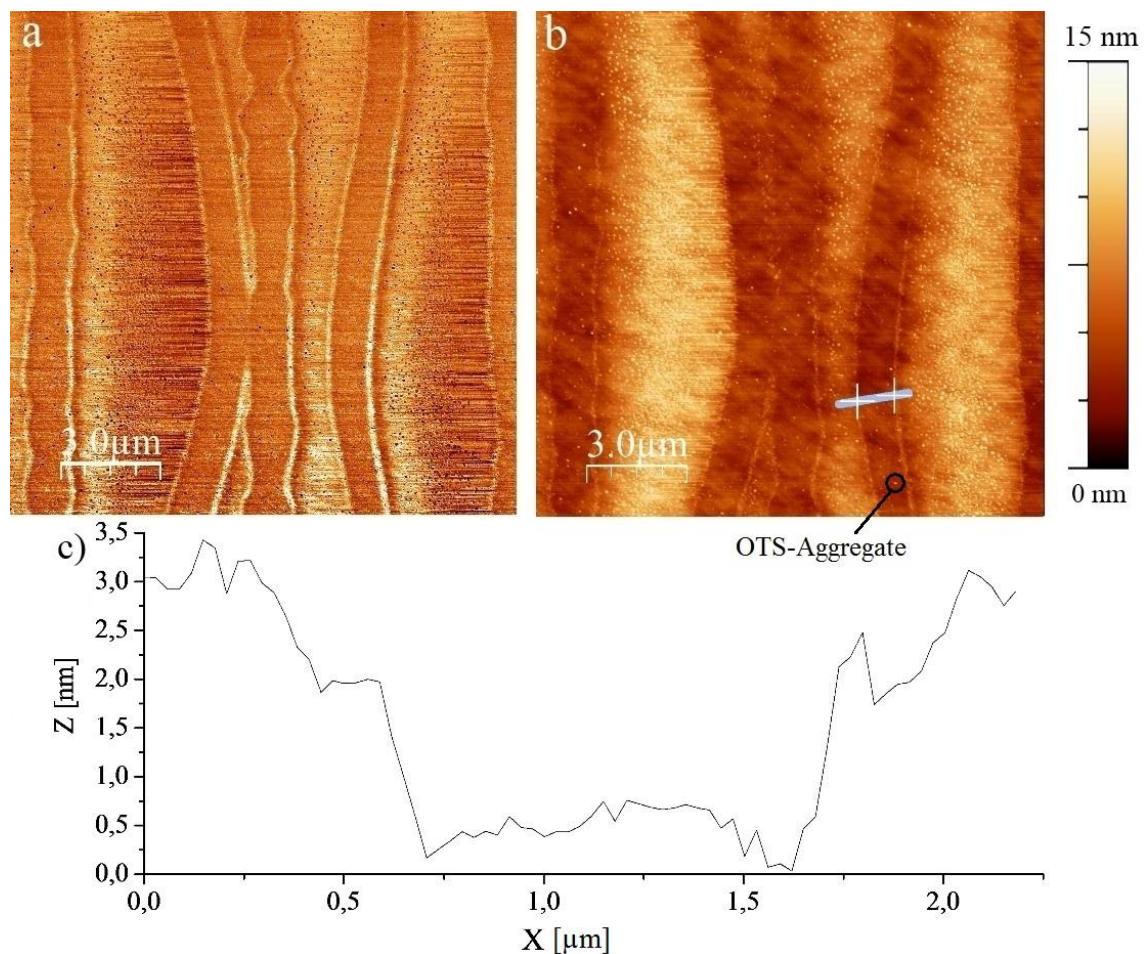


Abb. 42: AFM-Messung an strukturierter Probe mit OTS-Schicht vor Umbau der Versuchsanordnung. Laserausgangsleistung 700 mW, Linienabstand 3 µm, Schreibgeschwindigkeit 6,5 mm/s. a) Phasenbild. b) Topographie. c) in b) eingezeichnetes Profil.

Nach dem Umbau der Versuchsanordnung durch das Einfügen der Strahlparallelisierung und der Strahlaufweitung, erfolgte eine Messung der transmittierten Leistung (Diagramm im Anhang). Die maximale Leistung, die auf der Probe umgesetzt werden konnte, betrug nach dem Umbau 61 % der eingestellten Laserleistung.

Die für das Objektiv angegebene numerische Apertur gilt nur für den Fall einer vollständigen Ausleuchtung. Wird nur ein dünner Laserstrahl durch das Objektiv fokussiert, ist der tatsächliche Wert der numerischen Apertur kleiner, da die Brechung gegenüber dem Einfallslot geringer ist. Somit ergibt sich nach Gleichung (43) ein größerer Fokussdurchmesser. Mit Hilfe der Strahlaufweitung wurde das Objektiv vollständig ausgeleuchtet. Dadurch wurde der Fokussdurchmesser auf den theoretisch berechneten Wert von $2,7\text{ }\mu\text{m}$ minimiert.

Zur Kontrolle, ob eine Veränderung des Siliziumoxids durch die Laserleistung eintritt, erfolgte eine Untersuchung an einem Substrat ohne OTS-Monolage. Die Probe wurde nach dem Reinigungsprozess strukturiert und mittels Rasterkraftmikroskop untersucht. Dabei erfolgte die Strukturierung bei der Maximalleistung, die zur photothermischen Desorption verwendet wurde, und bei einer Geschwindigkeit von $6,5\text{ mm/s}$. Die Laserleistung von 700 mW entsprach 427 mW auf dem Substrat. Es zeigten sich sowohl in der Topographie als auch im Phasenbild keinerlei Veränderungen der Probenoberfläche (Abb. 43). Somit konnte sichergestellt werden, dass bei der Desorption mit maximaler Leistung die Struktur des Siliziumoxiduntergrunds nicht beeinflusst wird.

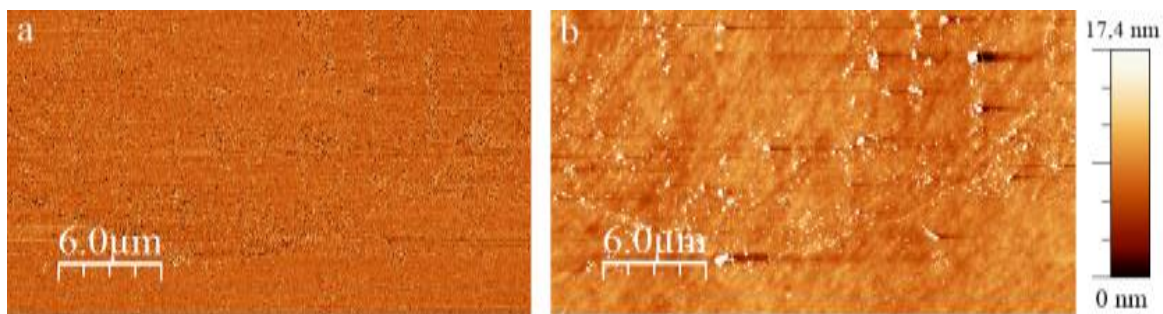


Abb. 43: AFM-Messung nach Strukturierungsversuch an unbeschichteter Probe. Laser-ausgangsleistung 700 mW , Linienabstand $3\text{ }\mu\text{m}$, Schreibgeschwindigkeit $6,5\text{ mm/s}$. **a)** Phasenbild. **b)** Topographie.

Mit denselben Parametereinstellungen der ersten Versuche wurden nach dem Umbau Strukturierungen durchgeführt. Die AFM-Messungen wiesen eine Linienbreite von $(445,0 \pm 61,1)\text{ nm}$ auf (Abb. 43). Die Linientiefe schwankte zwischen $0,7$ und $2,8\text{ nm}$. Zwischen desorbiertem Bereich und der OTS-Schicht mit voll ausgeprägter Höhe entstand eine ansteigende Flanke. Diese wies eine Breite von unter 100 nm auf. Hier war die Halbwertszeit der Reaktion so groß wie die Verweildauer des Laserspots. Somit wurden die Kohlenwasserstoffketten der OTS-Moleküle nicht komplett abgetrennt und es entstand der beschriebene Anstieg (Abb. 44).

Im Vergleich zu den vor dem Umbau strukturierten Proben zeigt sich, dass die Strukturbreite durch die bessere Ausleuchtung des Objektivs mehr als halbiert werden konnte. Auch die Verhärtung und die Verringerung der Anzahl der OTS-Aggregate im Be-

reich der Ränder sind zu beobachten. Die durch Resonanzen der Schrittmotoren erzeugte Wellenform der Linien konnte durch eine geeignete Fixierung der Proben auf dem Probentisch verringert werden. Weiterhin ist die Anzahl der OTS-Aggregate in den strukturierten Bereichen zurückgegangen. Dies deutet auf eine höhere Temperatur durch die gestiegene Energiedichte hin. Quantitative Aussagen zur Veränderung der Energiedichte sind nicht möglich, da die tatsächlichen Spotdurchmesser vor und nach dem Umbau unbekannt sind.

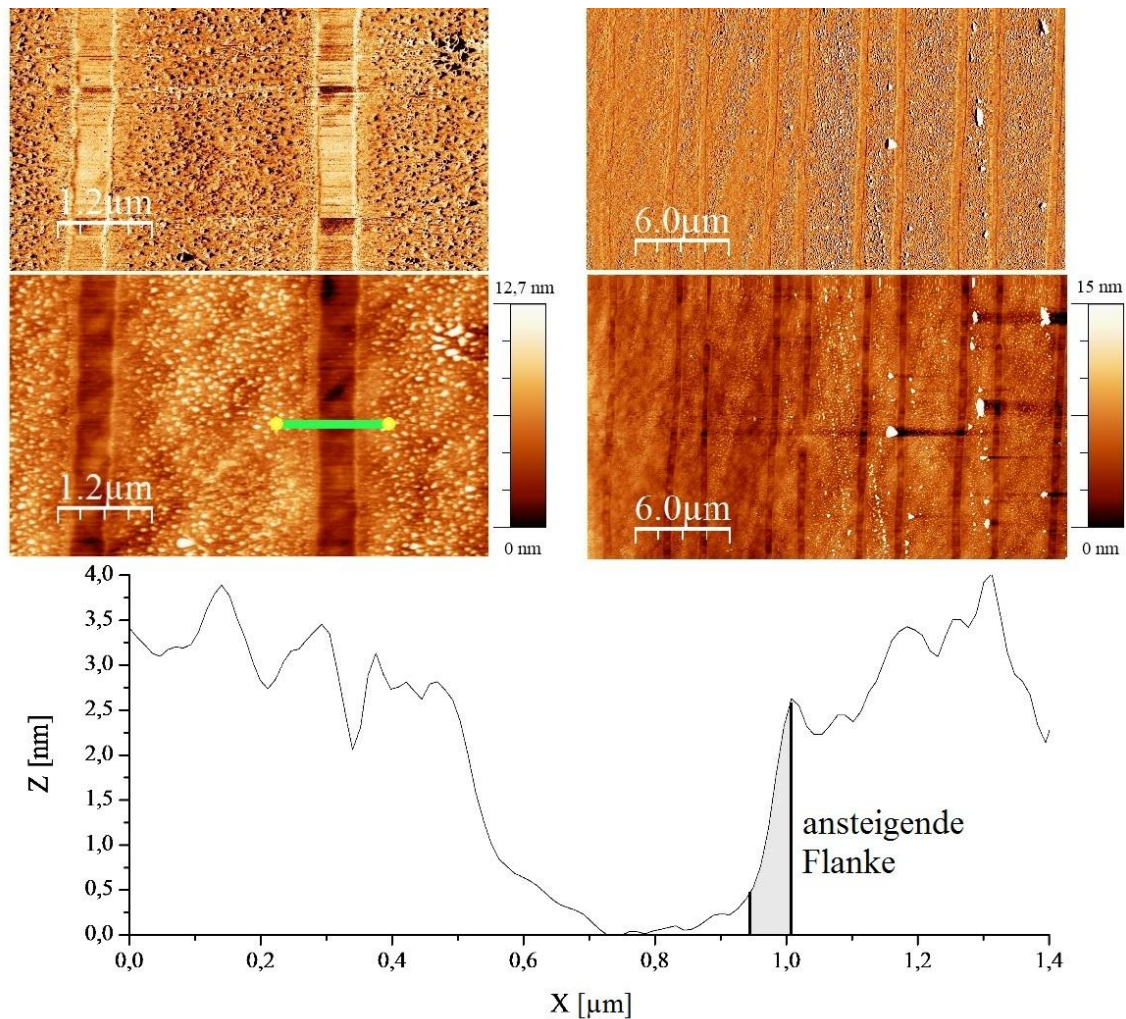


Abb. 44: AFM-Messung an strukturierter Probe mit OTS-Schicht nach Umbau der Versuchsanordnung. Laserausgangsleistung 700 mW, Linienabstand 3 µm, Schreibgeschwindigkeit 6,5 mm/s. **Oben:** Phasenbilder. **Mitte:** Topographien. **Unten:** eingezeichnetes Profil.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Strukturbreite von der Leistung und der Geschwindigkeit ermittelt. Dazu wurden fünf Linien mit unterschiedlichen konstanten Geschwindigkeiten alternierend bei zwei Leistungen strukturiert (Abb. 45). Der Linienabstand betrug 3,75 µm und es wurde pro Leistung jeweils eine Fläche von 1 mm² strukturiert.

riert. Die Schreibgeschwindigkeiten der Linien können anhand der Breite zugeordnet werden: Die niedrigste Geschwindigkeit entspricht der breitesten Linie. Es zeigt sich ein wiederholtes Auftreten der durch den Schrittmotor erzeugten Resonanzen in Gestalt wellenförmiger Linien. Es ist fraglich, warum dieser geschwindigkeitsabhängige Effekt erneut auftrat. Da beide Leistungen auf derselben Probe strukturiert wurden und die Wellenmuster identisch scheinen, besteht die Möglichkeit, dass die Probe nicht vollständig fixiert war. Somit genügte vermutlich der geringfügige Bewegungsraum um die Form der Linien zu verändern.

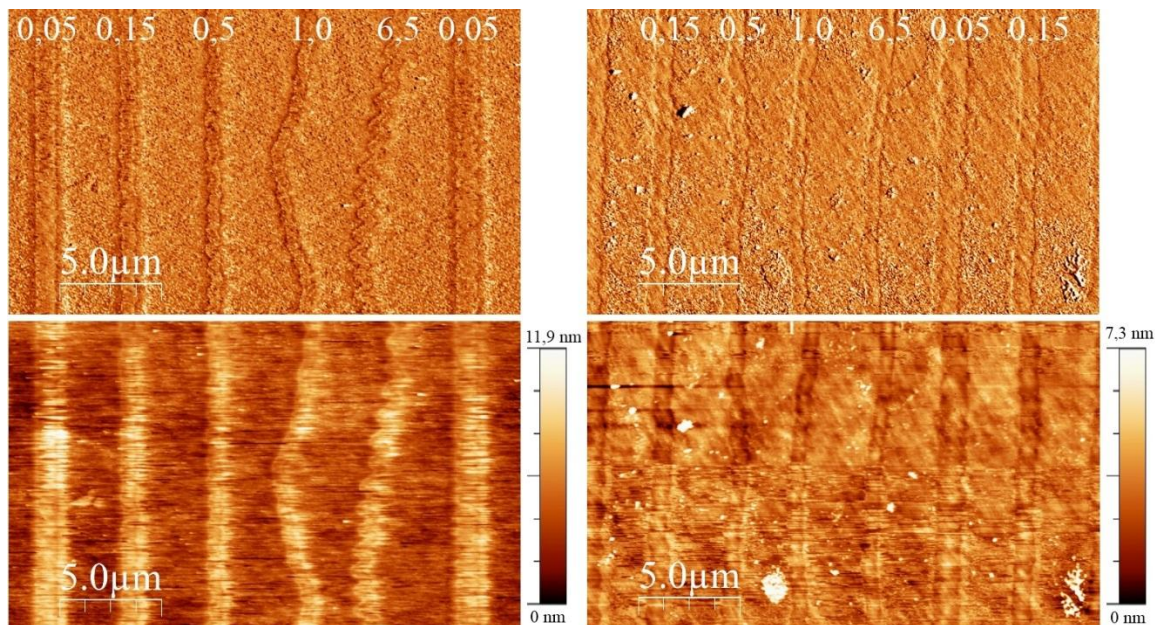


Abb. 45: AFM-Messung der Topographie. Geschwindigkeitsabhängige Linienbreite. Probe mit OTS-Schicht, strukturiert: Linienabstand 3,75 μm, Geschwindigkeitswert auf Linien am oberen Bildrand in mm/s. Laserausgangsleistung **links:** 600 mW; **rechts:** 700 mW. **Oben:** Amplitudenbild; **unten:** Topographie.

Abhängig von den Bedingungen während der AFM-Messung variiert die Qualität der Aufnahmen. So beeinflusst beispielsweise bei erhöhter Luftfeuchtigkeit ein dünner Wasserfilm auf der Oberfläche die Messungen. Bei den vorliegenden Messungen waren die strukturierten Linien am deutlichsten in den Amplitudenbildern zu erkennen, weshalb die Vermessung anhand dieser Bilder erfolgte. Die gemessenen Linienbreiten der beiden Leistungen wurden über der Schreibgeschwindigkeit aufgetragen (Abb. 47). Es zeigt sich der typische nichtlineare Zusammenhang, der bereits aus der Literatur bekannt ist (Abb. 46) [101; 102]. Der Kurvenverlauf kann mit den Gleichungen (46) bis (50) berechnet werden (vergleiche Abschnitt 3.1.2), jedoch werden für das Temperatur-

profil die Reflektivität der Probenoberfläche und der genaue Fokusbereich benötigt.

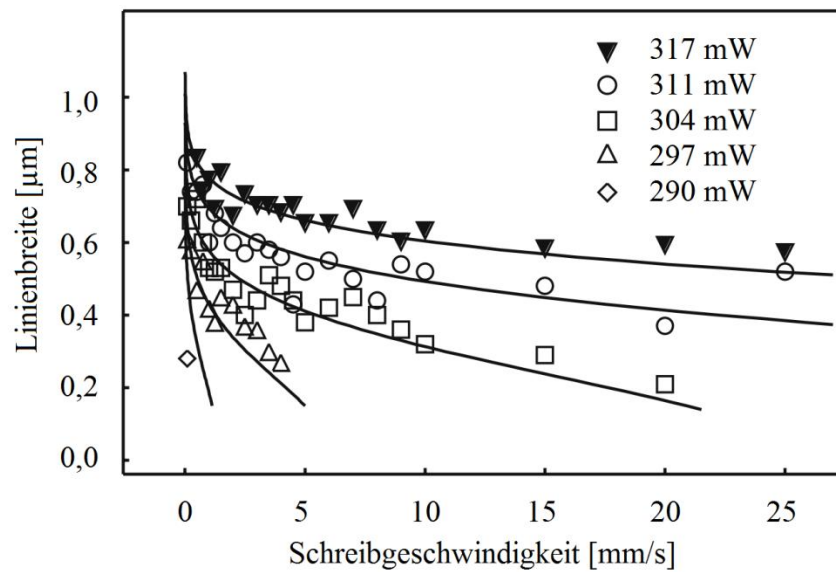


Abb. 46: Linienbreite in Abhängigkeit von Laserleistung und Schreibgeschwindigkeit (modifiziert nach Balgar et al. [102]). Anhand der thermokinetischen Analyse berechnete Kurvenverläufe.

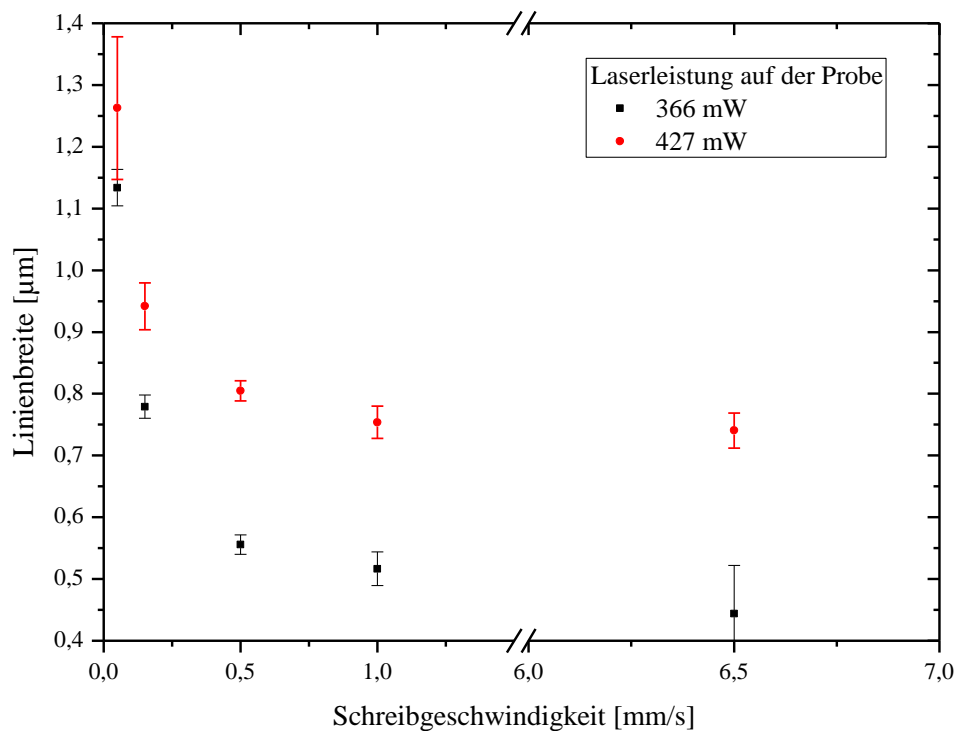


Abb. 47: Linienbreite in Abhängigkeit von Laserleistung und Schreibgeschwindigkeit bestimmt aus dem Experiment.

Die hier gemessene Abhängigkeit der Linienbreite von der Leistung (Abb. 47) ist im Vergleich zu den von *Balgar et al.* bestimmten Kurvenverläufen für eine native Oxidschicht [102] nach unten verschoben. Das bedeutet, es wird bei dem für diese Arbeit genutzten Aufbau mehr Leistung benötigt um eine vergleichbare Strukturbreite zu erzeugen. Allerdings wird aufgrund der höheren Reflektivität der Proben mit einer 100 nm dicken Oxidschicht für ähnliche Linienbreiten zwischen 70 und 90 mW mehr Leistung benötigt [108]. Zusätzlich ist bei dem hier durchgeführten Experiment der theoretische Fokusedurchmesser mit $2,7\text{ }\mu\text{m}$ um $0,2\text{ }\mu\text{m}$ größer als der von *Balgar et al.* benutzte Spotdurchmesser. Dadurch wird mehr Leistung benötigt, um eine äquivalente Leistungsdichte zur Strukturierung zu erzielen.

Im Vergleich zu den vorher bestimmten Strukturbreiten bei einer Laserausgangsleistung von 700 mW und einer Schreibgeschwindigkeit von $6,5\text{ mm/s}$ fällt ein Unterschied von circa 300 nm auf. Dieser ist durch die unterschiedliche Fokussierung zu erklären. Bei den geschwindigkeitsabhängigen Messungen befand sich die Probenoberfläche in den vermessenen Bereichen nicht im Brennpunkt des Objektivs. Somit wurde eine größere Fläche auf dem Substrat beleuchtet. Die Energiedichte war trotz der leichten Defokussierung ausreichend, um eine Desorption der Monolage auszulösen, die zur Verbreiterung der Strukturen führte. Somit wird klar, dass für reproduzierbare Ergebnisse der Linienbreite eine genaue Fokussierung notwendig ist. Eine Möglichkeit bestünde in einem erneuten Umbau des Versuchsaufbaus. Dabei würde anstatt der bestehenden Strahlaufweitung eine kollimierte Aufweitung in den Strahlengang gebracht. Zusätzlich könnte mit einem Strahlteiler und einem Schirm das von der Probenoberfläche reflektierte Licht begutachtet werden. Somit sollte, wenn sich die Substratoberfläche im Brennpunkt befindet, auf dem Schirm deutlich ein Intensitätsmaximum beziehungsweise ein Punkt mit minimaler Fläche zu beobachten sein. Auch die Nachrüstung der vom Hersteller angebotenen Schwungmassen an den Schrittmotoren könnte durch Dämpfung der Schwingungen zu einer Verbesserung der Ergebnisse führen.

Der zeitliche Umfang von einem unbehandelten Substrat bis hin zur Vermessung der strukturierten Probe mit dem Rasterkraftmikroskop ist nicht unerheblich. Somit konnten im Rahmen dieser Diplomarbeit keine weiteren qualitativen Messungen durchgeführt werden.

Die minimal mit dem umgebauten Versuchsaufbau erzielte Linienbreite betrug $(445,0 \pm 61,1)\text{ nm}$. Dieser Wert könnte mit einer Reduzierung der Leistung und maximaler Schreibgeschwindigkeit verkleinert werden. Eine Strukturbreite von 200 nm wäre mit dieser Versuchsanordnung möglich [26]. Kleinere Strukturen könnten bei Nutzung von Objektiven mit einer höheren numerischen Apertur erzeugt werden. Allerdings wird die Fokussierung durch die geringere Fokustiefe dadurch deutlich sensibler.

4.3.2 Deposition von Nanopartikeln

Die strukturierten Substrate weisen eine hydrophobe Oberfläche mit dünnen hydrophilen Linien auf. In diesen unterschiedlichen Bereichen wurde versucht, eine selektive Deposition von Partikeln zu erreichen.

Die Depositionsvorversuche durch Eintauchen und Aufschleudern der Polystyrolkugellösung zeigten nur eine geringe Selektivität der Ablagerungen. Das heißt, die Probenoberflächen wiesen eine gleichmäßige Bedeckung geringer Dichte durch Polystyrolkügelchen auf, wobei ein leichter Vorzug in den strukturierten Bereichen zu erkennen war. Auch ein Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu Ethanol zeigte keine Änderung. Es ist zu vermuten, dass die Partikel mehr Zeit zur Anordnung benötigen. Denn durch einen Eintrocknungsversuch einer Polystyrolkugel-Wasser-Lösung war eine selektive Abscheidung der Partikel zu beobachten. Hierfür wurde ein Substrat mit breiteren Kanälen verwendet, das vor dem Umbau strukturiert wurde. Die dispergierte Lösung wurde bei 60 °C verdunstet. Dabei stand die Probe in einem Winkel von 45° mit den strukturierten Linien senkrecht zum Meniskus in einem Teflontopf.

Die Untersuchung der Probe erfolgte mittels AFM und Laser-Scanning-Mikroskop (LSM). Die Anordnung vieler Kügelchen nebeneinander und in mehreren Lagen ermöglichte ein Auffinden der Strukturen im LSM (Abb. 48 b).

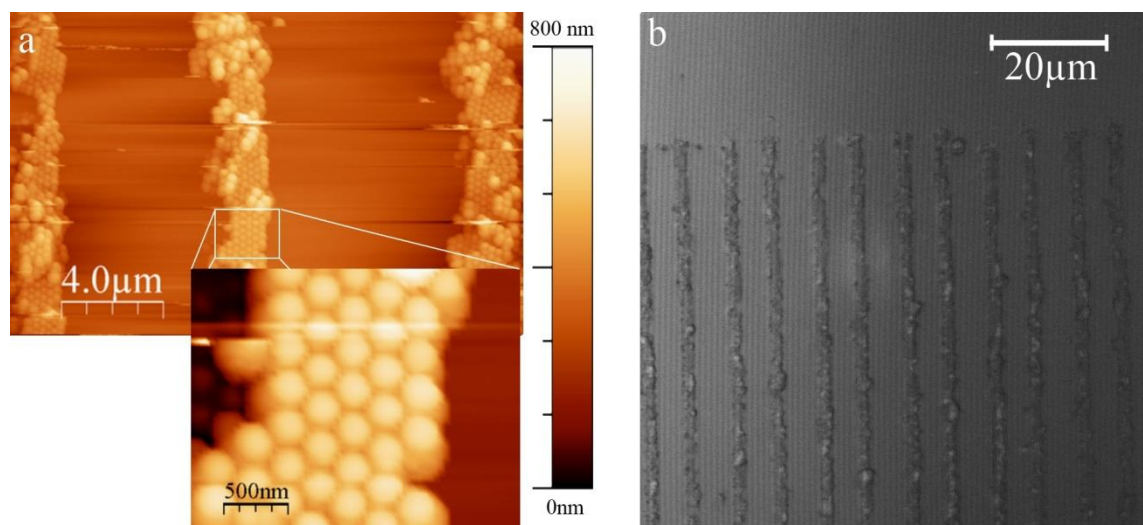


Abb. 48: 260 nm Polystyrolkugeln in hydrophilen strukturierten Linien einer Probe mit OTS-Schicht. Strukturierung vor dem Umbau der Versuchsanordnung bei Laserleistung 700 mW, Linienabstand 8 μm, Schreibgeschwindigkeit 6,5 mm/s. **a)** AFM-Topographie. **b)** LSM-Aufnahme der Reflexion.

Paradoxerweise lagern sich die 260 nm großen Partikel in den hydrophilen Linien ab, obwohl Polystyrol von Natur aus hydrophob ist. Allerdings verfügen die Partikel über eine Oberflächenbeschichtung. Leider war von Seiten des Herstellers *Thermo Scientific*

nicht zu erfahren, wie die Oberflächen der Kügelchen beschichtet wurden. *Thermo Scientific* bietet in anderen Bereichen verschiedene Beschichtungen wie beispielsweise *MaxiSorpTM*, *MediSorpTM* und *MiniSorpTM* zur Veränderung der Hydrophobizität von Polystyroloberflächen an. Es ist zu vermuten, dass eine dieser Beschichtungen genutzt wurde, um den Kugeloberflächen eine gewisse Hydrophilität zu verleihen.

Es konnte gezeigt werden, dass eine selektive Deposition von Partikeln in den strukturierten Bereichen möglich ist. Für die Methoden des Aufschleuderns und Eintauchens bedarf es allerdings eines größeren Aufwands, um die nötigen Parameter und Konzentrationen für das Gelingen der Versuche zu ermitteln. Weiterhin gilt es noch herauszufinden, ob eine selektive Anbindung von Farbstoffen möglich ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, mit Hilfe zweier komplementärer technologischer Ansätze mikrostrukturierte OTS-Monolagen auf Siliziumoxid zu erzeugen. Dabei wurde als additives Verfahren der Tintenstrahldruck und als subtraktives Verfahren die photothermische Desorption mittels eines Laserstrahls ausgewählt.

Für die beim Tintenstrahldrucken genutzte Abscheidung einer OTS-Monolage aus einem Lösungstropfen ist die Verdunstungskinetik von entscheidender Bedeutung. Die Literatur bietet zahlreiche Modelle zum Thema Tropfenverdunstung, die auf die jeweiligen Versuchsbedingungen, wie beispielsweise Benetzungsverhalten der Oberfläche und Verdunstungsmodus, zugeschnitten sind. Im vorliegenden Fall handelte es sich um den reinen Verdunstungsmodus, bei dem der Kontaktwinkel des Tropfens während der gesamten Verdunstung konstant blieb. Dadurch verhielt sich das Volumen zur Potenz $2/3$ im zeitlichen Verlauf linear. Auf der Basis der Lösungsmiteigenschaften und der Videoauswertung konnte Mesitylen als geeignetes Lösungsmittel für den Druckversuch ausgewählt werden. Folgende Abschätzungen wurden für den Druckvorgang gemacht: Die Verdunstung des Tropfenvolumens während der Flugphase zwischen Düse und Substrat ist kleiner als ein Prozent. Der Tropfendurchmesser für einen 10 pl großen Mesitylentropfen auf hydroxyliertem SiO_2 beträgt 100 μm . Es konnte experimentell gezeigt werden, dass sich durch die Nutzung von Mesitylen anstelle von Toluol die Kontaktzeit der Tropfen mit dem Substrat um das 10-fache verlängert. Der resultierende Tropfendurchmesser betrug circa 120 μm und war damit größer als nach der Vorbetrachtung abschätzt. Dies ist durch die ungenauen Werte der Prozessparameter Tropfenvolumen, Tropfengeschwindigkeit und Kontaktwinkel zu erklären. Zusätzlich wird der Kontaktdurchmesser des Tropfens durch die Energie seines Aufpralls vergrößert. Im Vergleich zu den Versuchen mit Toluol [111] zeigten die Druckversuche mit Mesitylen eine deutlich bessere Kantenschärfe der bedruckten Bereiche. Bei Tropfenabständen größer als der Kontaktdurchmesser des Tropfens konnten die Ränder der einzelnen Tropfen sichtbar gemacht werden. Der maximale Wasserkontaktwinkel der erzeugten OTS-Schicht betrug 56° . Es zeichnete sich eine vergrößerte Dichte der Monolage mit steigender Konzentration ab. Mit diesem Tintenstrahlsystem ist aufgrund der Tropfengröße keine Strukturierung im Submikrometerbereich möglich.

Eine Verbesserung des Druckergebnisses durch Mischung verschiedener Lösungsmittel für die Tinte ist vorstellbar. Allerdings ist die Bestimmung des Mischungsverhältnisses sehr komplex, da sowohl die Verdruckbarkeit der Lösung als auch eine gute Sichtbildung gegeben sein sollten. Zusätzlich könnte die Bedeckung durch mehrmaliges Drucken an derselben Stelle verbessert werden. Um die Qualität der erzeugten OTS-Schichten besser bewerten zu können, wäre eine Untersuchung mit orts aufgelöster Ellipsometrie geeignet. Denkbar wäre auch die Nutzung eines Silans mit einer funktiona-

len Endgruppe, um nach dem Druckvorgang einen Farbstoff anzubinden. Somit wäre ein Nachweis der bedruckten Bereiche durch Fluoreszenzmessung mit einem LSM möglich. Ein geeignetes Silan wäre beispielsweise *Aminopropyltriethoxysilan (APTES)*.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die selektive photothermische Desorption einer OTS-Monolage mittels eines Laserstrahls untersucht. Dieses Verfahren geht auf *Hartmann et al.* [26] zurück. Nach dem Umbau einer vorhandenen Versuchsanordnung war es möglich, bei gegebenen Versuchsparametern (427 mW, 6,5 mm/s) eine minimale Strukturbreite von (450 ± 70) nm zu erzeugen. Die Leistungs- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Linienbreite wurde aufgenommen. Der in der Literatur dokumentierte abfallende Kurvenverlauf für die Strukturbreite bei steigenden Geschwindigkeiten konnte bestätigt werden. Eine Verbesserung der Fokussierung wäre durch die Erweiterung des Aufbaus durch eine kollimierte Strahlauflösung und einen Strahlteiler nebst Schirm möglich. Um die tatsächliche Temperaturverteilung auf der Oberfläche zu bestimmen, wäre sowohl eine Vermessung des Fokusedurchmessers mit der sogenannten *knife-edge* Methode als auch eine Bestimmung der Reflektivität der Proben hilfreich. Dadurch würde die Berechnung des Kurvenverlaufs der Linienbreite in Abhängigkeit der Leistung und Geschwindigkeit nach *Balgar et al.* [102] ermöglicht.

Weiterhin gelang mit Hilfe einer eintrocknenden dispergierten Lösung aus Wasser und 260 nm großen Polystyrolkugeln auf dem strukturierten Substrat eine selektive Deposition. Dabei lagerten sich die Partikel in den strukturierten hydrophilen Linien ab.

Die Vorteile der beiden technologischen Ansätze zur Erzeugung mikrostrukturierter OTS-Monolagen gegenüber den etablierten Methoden sind die freie Formbarkeit der Masken und die Kontaktlosigkeit. Nachteilig in der vorliegenden Implementierung ist der erhöhte Zeitaufwand, der dem seriellen Vorgehen geschuldet ist. Dieser könnte durch gleichzeitiges Strukturieren mit mehreren Druckköpfen beziehungsweise Laserstrahlen verringert werden. Reizvoll sind diese Methoden für eine schnelle und kostengünstige Herstellung bei häufig wechselnden Masken, beispielsweise zur Erstellung von Prototypen.

Beim Vergleich beider Methoden miteinander werden die unterschiedlichen Vor- und Nachteile deutlich. Mit Hilfe des Tintenstrahldruckverfahrens lassen sich schnell größere Flächen strukturieren. Die minimal mögliche Strukturbreite liegt hier bei circa 100 µm. Die maximale Bedeckung der Oberfläche durch OTS-Moleküle ist jedoch nur gering. Das Tintenstrahldruckverfahren ist für großflächigere Anwendungen geeignet, bei denen bereits geringe Änderungen der Benetzungseigenschaften genügen. Werden möglichst große Unterschiede der Oberflächeneigenschaften benötigt, ist die Methode der photothermischen Desorption vorzuziehen. Hier können sehr schmale Strukturen von einigen 100 nm Breite erzeugt werden. Jedoch wird zur Strukturierung großer Flächen viel Zeit benötigt.

Eine Kombination beider Verfahren böte eine interessante Möglichkeit. So könnten beispielsweise in den mit photothermischer Desorption erzeugten Kanälen einer Oberfläche per Tintenstrahldruckverfahren Partikel abgeschieden werden. Eine entsprechende Forschungsarbeit, die sich diesem Thema widmet, ist an der TU Chemnitz bereits vorhanden, aber noch nicht veröffentlicht.

Anhang

Self-assembled monolayers on silicon oxide

Aus rechtlichen Gründen wurde diese Veröffentlichung aus der vorliegenden Arbeit entfernt. Der Artikel ist erschienen in *Physica Status Solidi C* mit dem Titel: „*Self-assembled monolayers on silicon oxide*“ (Phys. Status Solidi C 7, (2), 227–231 (2010)).

Chemical Modification of Substrate Surfaces by Silane Molecules

Aus rechtlichen Gründen wurde diese Veröffentlichung aus der vorliegenden Arbeit entfernt. Der Beitrag erschien anlässlich der 3. *Printing Future Days 2009* im Tagungsband mit dem Titel: „*Chemical Modification of Substrate Surfaces by Silane Molecules*“ (ISBN: 978-389700-108-4).

Videoauswertung (*MATLAB*[®]-Programm)

```

function Bildauswertung
exportpfad = 'f:\Matlab\anol03\';
mov = aviread('anol03.avi');           % Video laden
fileinfo = aviinfo('anol03.avi');      % Video Informationen
[aa,framenumber]=size(mov);
fps = 1;                               % Bilder pro Sekunde
umw = 0;                               % umwandeln Film in Bild
calibration = 235;                     % Länge eingeben in Pixel/mm bei 0 aus Frame
ausw = 1;                              % Auswertung einschalten
fit = 1;                               % Kurvenfit ausgeben
dropbw = 1;                           % Tropfen ausgeben
threshold = 0.80;                     % Threshold zur Binarisierung
Fehler = 0;
thresh = 0;
cal = 0;

if umw == 1
    mkdir anol03;
    for Frame = 1:framenumber
        % Film in Bilder
        [A,Map] = frame2im(mov(Frame));
        % Bild binarisieren
        if length(num2str(Frame))==4
            imwrite(A,[exportpfad 'anol03_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
            G = imread([exportpfad 'anol03_', num2str(Frame) '.bmp']);
            %thresh(Frame) = graythresh(G);
            BIN = im2bw(G,threshold);    % BIN binäres Bild
            imwrite(BIN,[exportpfad 'anol03_bw_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        end
        if length(num2str(Frame))==3
            imwrite(A,[exportpfad 'anol03_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
            G = imread([exportpfad 'anol03_0', num2str(Frame) '.bmp']);
            %thresh(Frame) = graythresh(G);
            BIN = im2bw(G,threshold);    % BIN binäres Bild
            imwrite(BIN,[exportpfad 'anol03_bw_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        end
        if length(num2str(Frame))==2
            imwrite(A,[exportpfad 'anol03_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
            G = imread([exportpfad 'anol03_00', num2str(Frame) '.bmp']);
            %thresh(Frame) = graythresh(G);
            BIN = im2bw(G,threshold);    % BIN binäres Bild
            imwrite(BIN,[exportpfad 'anol03_bw_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        end
        if length(num2str(Frame))==1
            imwrite(A,[exportpfad 'anol03_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
            G = imread([exportpfad 'anol03_000', num2str(Frame) '.bmp']);
            %thresh(Frame) = graythresh(G);
            BIN = im2bw(G,threshold);    % BIN binäres Bild
            imwrite(BIN,[exportpfad 'anol03_bw_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        end
    end
    %save threshold.dat thresh -ascii;
end
fido = fopen([exportpfad 'anol03_origin.txt'], 'w'); % oeffnet Datei und definiert fido (file identifier)
fprintf(fido, '%s\t', 'Zeit');
fprintf(fido, '%s\t', 'Volumen');
fprintf(fido, '%s\t', 'Kontaktwinkel');
fprintf(fido, '%s\t', 'Basis');

```

```
fprintf(fido, '%s\t','Höhe');
fprintf(fido, '%s\t','Maßstab');
fprintf(fido, '%s\t','m');
fprintf(fido, '%s\t','n');
fprintf(fido, '%s\t','x²');
fprintf(fido, '%s\t','x');
fprintf(fido, '%s\t','x°');
fprintf(fido, '%s\t','Frame');
fprintf(fido, '%s\n','');
fprintf(fido, '%s\t','s');
fprintf(fido, '%s\t','µl');
fprintf(fido, '%s\t','°');
fprintf(fido, '%s\t','mm');
fprintf(fido, '%s\t','mm');
fprintf(fido, '%s\t','Pixel/mm');
fprintf(fido, '%s\t','');
fprintf(fido, '%s\t','');
fprintf(fido, '%s\t','');
fprintf(fido, '%s\t','');
fprintf(fido, '%s\t','');
fprintf(fido, '%s\t','');
fprintf(fido, '%s\n','');
fprintf(fido, '%s\t','Datei: anisol03.avi');
fprintf(fido, '%s','Framerate: ');
fprintf(fido, '%d\t',fps);
fprintf(fido, '%s','Frames: ');
fprintf(fido, '%d\t',framenumber);
fprintf(fido, '%s','Dauer: ');
fprintf(fido, '%d',framenumber * 1/fps);
fprintf(fido, '%s','Abstand: ');
fprintf(fido, '%d',calibration);
fprintf(fido, '%s\n','');
if ausw == 1
for Frame = 1:framenumber
    x1 = 0;      % Variablen
    y1 = 0;
    x2 = 0;
    y2 = 0;
    Area = 0;
    Anstieg = 0;
    offset = 0;
    KW = 0;
    Volumen = 0;
    Areaint = 0;
    High = 0;
    cX1 = 0;
    cY1 = 0;
    cX2 = 0;
    cY2(1) = 0;
    cY2(2) = 0;
    Basis = 0;
    c = 0;
    FF(1) = 0;
    FF(2) = 0;
    F(1) = 0;
    F(2) = 0;
    F(3) = 0;
    null = 0;

    if length(num2str(Frame))==1
        X = imread([exportpfad 'anisol03_bw_000', num2str(Frame) '.bmp']);
    end
    if length(num2str(Frame))==2
```

```

    X = imread([exportpfad 'anisol03_bw_00', num2str(Frame) '.bmp']);
end
if length(num2str(Frame))==3
    X = imread([exportpfad 'anisol03_bw_0', num2str(Frame) '.bmp']);
end
if length(num2str(Frame))==4
    X = imread([exportpfad 'anisol03_bw_', num2str(Frame) '.bmp']);
end
[a,b]=size(X); %a = 574 b = 768
B=linspace(1,a,a);
C=linspace(1,b,b);
X2 = 1 - double(X); %invertieren

%Löschen der Ränder
for del = 1:574
    X2(del,1)=[0];
    X2(del,2)=[0];
    X2(del,3)=[0];
    X2(del,4)=[0];
    X2(del,5)=[0];
    X2(del,6)=[0];
    X2(del,763)=[0];
    X2(del,764)=[0];
    X2(del,765)=[0];
    X2(del,766)=[0];
    X2(del,767)=[0];
    X2(del,768)=[0];
end
%Notlöschung für Schmutz
for delx = 1:25
    for dely = 1:574
        X2(dely,delx)=[0];
    end
end
for delx = 1:768
    for dely = 305:574
        X2(dely,delx)=[0];
    end
end

%imwrite(X2,[exportpfad '0bw_', num2str(Frame) '.bmp'],'bmp');
%X2 = X2 * 256; %Kontrolle
%image(C,B,X); colormap(lines);
%image(C,B,X2); colormap(gray);

% Pixel der Kanüle bestimmen erste 5 Zeilen
summeX2 = sum(X2,2); %Summe über y -Werte
if calibration == 0
    cali(Frame) = (sum-
meX2(1)+summeX2(2)+summeX2(3)+summeX2(4)+summeX2(5)+summeX2(6)+summeX2(7)+summeX2(8)+sum
meX2(9)+summeX2(10))/10;
    cal = cal + cali(Frame);
    if cali(Frame) == 0
        null = null + 1;
    end
    calib = cal / (Frame - null);
else
    calib = calibration;
end
if calib == 0
    c=c+1;
    Fehler(c)=Frame;
end

```

```
% Hintergrund löschen
leerzeilen = find(summeX2<1);
if leerzeilen > 0;
    oben = leerzeilen(1);
    unten = (leerzeilen(end)-5);    % Untergrund -5
    for l = 1:leerzeilen(1)
        X2(l,:)= [0];
    end
    for l = unten:574
        X2(l,:)= [0];
    end
    D = X2;

% Endpunkte bestimmen
Drop = sum(X2,1);    % Summe über x-Werte
xpos = find(Drop);
[aa,m]= size(xpos);
if m ~= 0
    x1 = xpos(1);
    x2 = xpos(end);    % Summe über x-Werte
    Drop_y = sum(X2,2);
    y1a=find(X2(:,x1));
    y2a=find(X2(:,x2));
    [h,i]= size(y1a);
    [j,k]= size(y2a);
    if h == 1
        y1 = y1a;
    end
    if j == 1
        y2 = y2a;
    end
    if h > 1
        y1 = sum(y1a)/h;
    end
    if j > 1
        y2 = sum(y2a)/j;
    end

% Kantenerkennung
E = edge(X2,'sobel');
E = double(E);
cX2(1) = x1;
cX2(2) = x2;
YYY(Frame,1)=y1;
YYY(Frame,2)=y2;
if Frame > 5
    if YYY(Frame-3,1) ~= 0 && YYY(Frame-3,2) ~= 0
        cY2(1) = (y1+YYY(Frame-1,1)+YYY(Frame-2,1)+YYY(Frame-3,1))/4;
        cY2(2) = (y2+YYY(Frame-1,2)+YYY(Frame-2,2)+YYY(Frame-3,2))/4;
    end
else
    cY2(1) = y1;
    cY2(2) = y2;
end

% löschen Spiegelung
if (y1 ~= 0) && (y2 ~= 0)
    if (x1 ~= x2)
        Anstieg = (cY2(1)-cY2(2))/(x1-x2);
        offset = cY2(1) - Anstieg * x1;
        for xx = 1:768
            point = round(Anstieg * xx + offset)+1;
        end
    end
end
```

```

        for clear = point:574
            if clear > 0
                D(clear,xx)=[0];
                E(clear,xx)=[0];
            end
        end
    end
end
end

% Berechnung der Pixelfläche
summeD = sum(D,2);
Area = sum(summeD)* (0.91/calib)^2;
pixelarea = sum(summeD);
if Area == 0
    c=c+1;
    Fehler(c)=Frame;
end
else
    E = X2;
end

if dropbw == 1;
    D2 = 1 - double(D);
    DD = im2bw(D2,0.5);
    if length(num2str(Frame))==1
        imwrite(DD,[exportpfad 'anisol03_drop_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==2
        imwrite(DD,[exportpfad 'anisol03_drop_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==3
        imwrite(DD,[exportpfad 'anisol03_drop_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==4
        imwrite(DD,[exportpfad 'anisol03_drop_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
end

% Tropfenfit
count = 0;
for cx = 1:b      % x-y-Wertepaare ermitteln
    fff=1;
    for cy = 1:a
        if E(cy,cx)~=0 && fff~=0
            count = count + 1;
            cX1(count) = cx;
            cY1(count) = cy;
            fff=0; % fff nutzt nur obere Kurve
        end
    end
end
end
if m~=0
    F = polyfit(cX1,cY1,2); % Fit Tropfenoberfläche
    FF = polyfit(cX2,cY2,1); % Fit Untergrundgerade

    % Schnittpunktberechnung der Funktionen
    FXS = roots([(F(1)) (F(2)-FF(1)) (F(3)-FF(2))]);
    [FIT1,FFIT2] = size(FXS);
    if FIT1 == 2 && F(1) > 0
        FYS(1)=FF(1)*FXS(1)+FF(2); % dazugehörige y -Werte
        FYS(2)=FF(1)*FXS(2)+FF(2);
        AF(1)=F(1)*FXS(1)*2+F(2); % Anstieg F Punkt 1
    end
end

```

```
% AF(2)=F(1)*FXS(2)*2+F(2);    %Anstieg F Punkt 2
AFF=FF(1);                      %Anstieg Gerade

% Kontaktwinkelberechnung
AA(1) = AF(1) - AFF;
% AA(2) = AF(2) - AFF;
KW=abs((atan(AA(1)))/pi*180);
% KW2=abs(rad2deg(atan(AA(2)))));

% Tropfenmittelpunkt auf Basis
SH(1) = (FXS(1)+FXS(2))/2;
SH(2) = (FYS(1)+FYS(2))/2;

% Tropfenverschiebung an Ursprung mit Integration Fläche(Schnitt) und Volumen
xxx=linspace(-400,400,10000);
% fit Funktion Tropfen mit neuen Koordinaten
F3 = polyfit(xxx-SH(1),(polyval(F,xxx)-polyval(FF,xxx))*(-1),2);
funA = @(x) (F3(1)*x.^3+F3(2)*x.^2+F3(3)*x);    % Integral über f(x)*x
Volumen = 2*pi * quadl(funA,0,abs(FXS(1)-SH(1)))*(0.91/calib)^3;
fun2A = @(x) (F3(1)*x.^2+F3(2)*x+F3(3));        % Fläche
Areaint = quadl(fun2A,-abs(FXS(1)-SH(1)),abs(FXS(1)-SH(1)))*(0.91/calib)^2;

% Tropfenhöhe
High = F3(3)*(0.91/calib);

if fit == 1    % Ausgabe der gefitteten Funktionen auf Frame
    for fxx = 1:b
        Fx(fxx) = fxx;
    end
    fyy = polyval(F,Fx);
    Fy = round(fyy);
    if length(num2str(Frame))==1
        G = imread([exportpfad 'anisol03_000', num2str(Frame) '.bmp']);
    end
    if length(num2str(Frame))==2
        G = imread([exportpfad 'anisol03_00', num2str(Frame) '.bmp']);
    end
    if length(num2str(Frame))==3
        G = imread([exportpfad 'anisol03_0', num2str(Frame) '.bmp']);
    end
    if length(num2str(Frame))==4
        G = imread([exportpfad 'anisol03_', num2str(Frame) '.bmp']);
    end
    for fxx = 1:b
        if Fy(fxx)<=a && Fy(fxx)>0
            G(Fy(fxx),fxx) = [100];
        end
        Fy2(fxx) = round(Anstieg * fxx + offset);
        if Fy2(fxx)>0
            G(Fy2(fxx),fxx) = [0];
        end
    end
    if length(num2str(Frame))==1
        imwrite(G,[exportpfad 'anisol03_fit_000', num2str(Frame) '.bmp'],'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==2
        imwrite(G,[exportpfad 'anisol03_fit_00', num2str(Frame) '.bmp'],'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==3
        imwrite(G,[exportpfad 'anisol03_fit_0', num2str(Frame) '.bmp'],'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==4
        imwrite(G,[exportpfad 'anisol03_fit_', num2str(Frame) '.bmp'],'bmp');
```

```

        end
        F3NS = roots([(F3(1)) (F3(2)) (F3(3))]);
        Basis = abs(F3NS(1)-F3NS(2))*0.91/calib;
    end
else
    if length(num2str(Frame))==1
        V = imread([exportpfad 'anisol03_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==2
        V = imread([exportpfad 'anisol03_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==3
        V = imread([exportpfad 'anisol03_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==4
        V = imread([exportpfad 'anisol03_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
end
else
    if length(num2str(Frame))==1
        V = imread([exportpfad 'anisol03_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==2
        V = imread([exportpfad 'anisol03_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==3
        V = imread([exportpfad 'anisol03_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==4
        V = imread([exportpfad 'anisol03_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
end
end
else
    if length(num2str(Frame))==1
        V = imread([exportpfad 'anisol03_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==2
        V = imread([exportpfad 'anisol03_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==3
        V = imread([exportpfad 'anisol03_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==4
        V = imread([exportpfad 'anisol03_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
        imwrite(V,[exportpfad 'anisol03_fit_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
end

DD = im2bw(V,0);
if length(num2str(Frame))==1
    imwrite(DD,[exportpfad 'anisol03_drop_000', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
end
if length(num2str(Frame))==2

```

```

        imwrite(DD,[exportpfad 'anisol03_drop_00', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==3
        imwrite(DD,[exportpfad 'anisol03_drop_0', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
    if length(num2str(Frame))==4
        imwrite(DD,[exportpfad 'anisol03_drop_', num2str(Frame) '.bmp'], 'bmp');
    end
end

[f,g]= size(leerzeilen);
if f == 0 %Tropfenfehler
    c=c+1;
    Fehler(c)=Frame;
    Zeit = Frame / fps;
    T2(Frame,1)= Zeit;
    T2(Frame,2)= 0;
    T2(Frame,3)= 0;
    T2(Frame,4)= 0;
    T2(Frame,5)= 0;
    T2(Frame,6)= 0;
    T2(Frame,7)= 0;
    T2(Frame,8)= 0;
    T2(Frame,9)= 0;
    T2(Frame,10)= 0;
    T2(Frame,11)= 0;
    T2(Frame,12)= Frame;
else

    %Basisdurchmesser in mm
    Distance = (sqrt((y2 - y1)^2+abs(x1-x2)^2))*0.91/calib;
    calibrationmm = (calib/0.91);

    %Berechnung der Zeit
    Zeit = Frame / fps;

    %Tropfenvolumen berechnet aus Basis und Höhe
    VB = pi * High / 6 * ( 3 * (Basis/2)^2 + High^2);
    VB2 = pi * High / 6 * ( 3 * (Distance/2)^2 + High^2);

    %Dateiausgabe
    T2(Frame,1)= Zeit;
    T2(Frame,2)= Volumen;
    T2(Frame,3)= KW;
    T2(Frame,4)= Basis;
    T2(Frame,5)= High;
    T2(Frame,6)= calibrationmm;
    T2(Frame,7)= FF(1);
    T2(Frame,8)= FF(2);
    T2(Frame,9)= F(1);
    T2(Frame,10)= F(2);
    T2(Frame,11)= F(3);
    T2(Frame,12)= Frame;
    %T2(Frame,13)= cali(Frame);

    T(Frame,1)= Zeit;    %Zeitpunkt des Films
    T(Frame,2)= Frame;   %Frame des Films
    T(Frame,3)= calibrationmm; %Pixel/mm
    T(Frame,4)= x1;      %x-Position Phasenpunkt links
    T(Frame,5)= y1;      %y-Position Phasenpunkt links
    T(Frame,6)= x2;      %x-Position Phasenpunkt rechts
    T(Frame,7)= y2;      %y-Position Phasenpunkt rechts
    T(Frame,8)= Distance; %Basislänge in mm laut Phasenpunkten

```

```

    T(Frame,9)= Basis;    %Basislänge in mm berechnet aus Schnittpunkten Fit
    T(Frame,10)= High;    %Tropfenhöhe in mm
    T(Frame,11)= KW;      %Kontaktwinkel
    T(Frame,12)= Volumen; %Tropfenvolumen integriert
    %T(Frame,13)= VB;     %Tropfenvolumen berechnet aus Basis und Höhe
    %T(Frame,14)= VB2;
end
[zeilen,spalten] = size(T2);
for ss = 1:spalten
    B = num2str(T2(Frame,ss),'% 10.7e\n');
    fprintf(fido, '%s\t',B);
end
    fprintf(fido, '%s\n', '');
end
    cd anisol03;
    save anisol03.dat T -ascii;
end

fid = fopen('anisol03_odt.txt', 'w'); % oeffnet Datei und definiert fid (file identifier)
fprintf(fid, '%s\t', 'Datei: anisol03.avi');
fprintf(fid, '%s\t', 'Framerate: ');
fprintf(fid, '%d\t', fps);
fprintf(fid, '%s\t', 'Frames: ');
fprintf(fid, '%d\t', framenumber);
fprintf(fid, '%s\t', 'Dauer: ');
fprintf(fid, '%d\t', framenumber * 1/fps);
fprintf(fid, '%s\t', 'Abstand: ');
fprintf(fid, '%d\t', calibration);
fprintf(fid, '%s\t', ' ');
fprintf(fid, '%s\n', '');
fprintf(fid, '%s\n', '');
fprintf(fid, '%s\t', 'Zeit / s');
fprintf(fid, '%s\t', 'Frame');
fprintf(fid, '%s\t', 'Pixel/mm');
fprintf(fid, '%s\t', 'x1');
fprintf(fid, '%s\t', 'y1');
fprintf(fid, '%s\t', 'x2');
fprintf(fid, '%s\t', 'y2');
fprintf(fid, '%s\t', 'Basis(pix) / mm');
fprintf(fid, '%s\t', 'Basis(fun) / mm');
fprintf(fid, '%s\t', 'Tropfenhöhe / mm ');
fprintf(fid, '%s\t', 'Kontaktwinkel / °');
fprintf(fid, '%s\t', 'Volumen int');

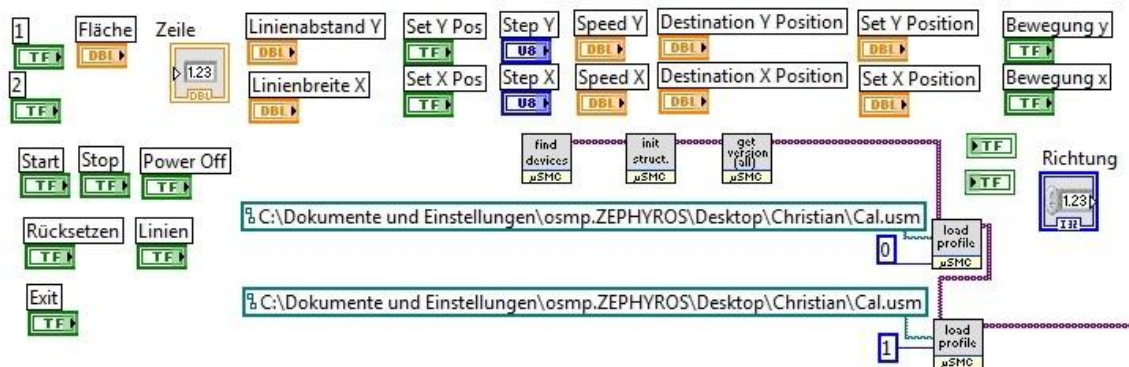
[zeilen,spalten] = size(T);
for zz = 1:zeilen
    for ss = 1:spalten
        A = strrep(num2str(T(zz,ss),'% 10.7e\n'),' ','');
        fprintf(fid, '%s\t', A);
    end
    fprintf(fid, '%s\n', '');
end
    cd('.');
    fclose(fid); % schliesst Datei
    fclose(fido);
end

```

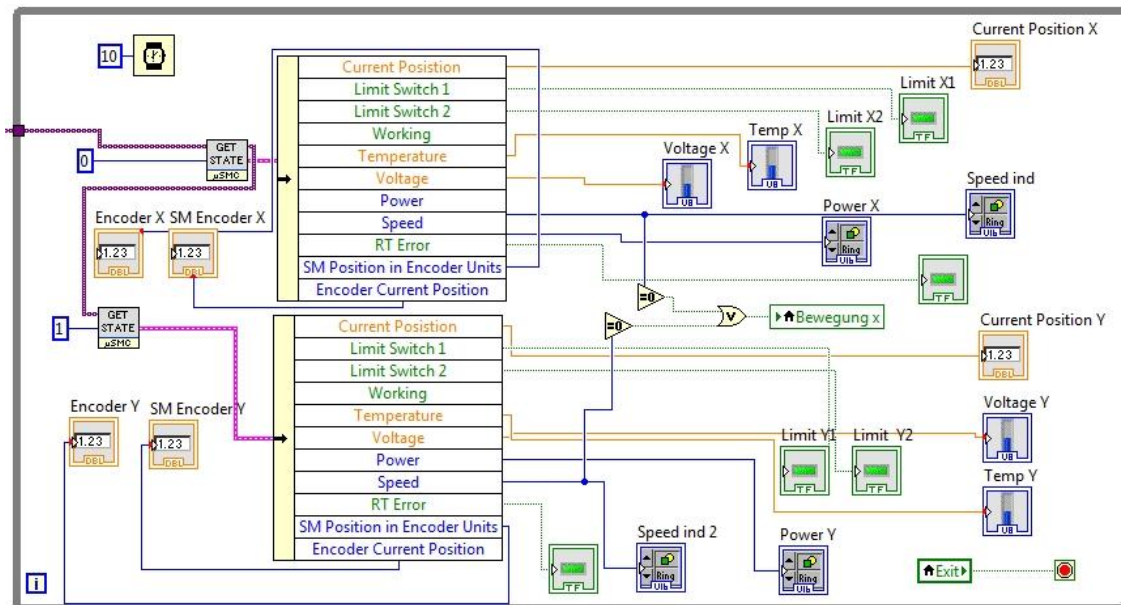
Ansteuerung Verschiebetisch (LabVIEW®-Programm)

Das Programm *LabVIEW* ist eine graphische Programmierumgebung. Aufgrund der hohen Anzahl der Programmiererebenen werden im Folgenden die wichtigsten Teile des Programms zur Ansteuerung des Controllers gezeigt.

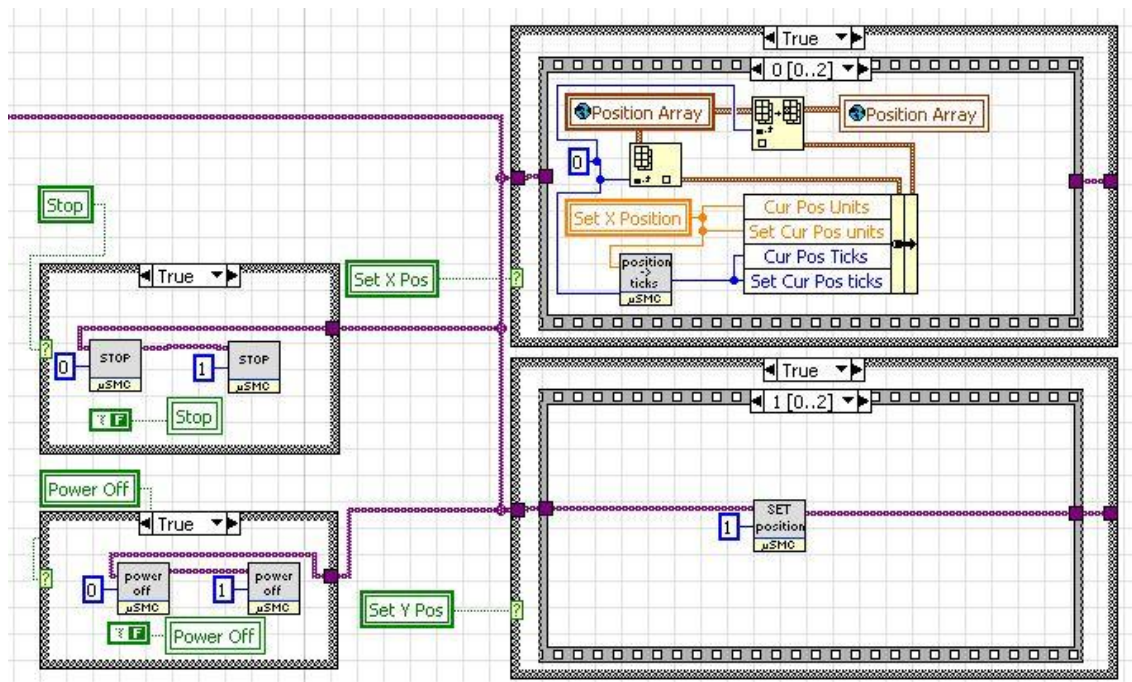
Implementierung:



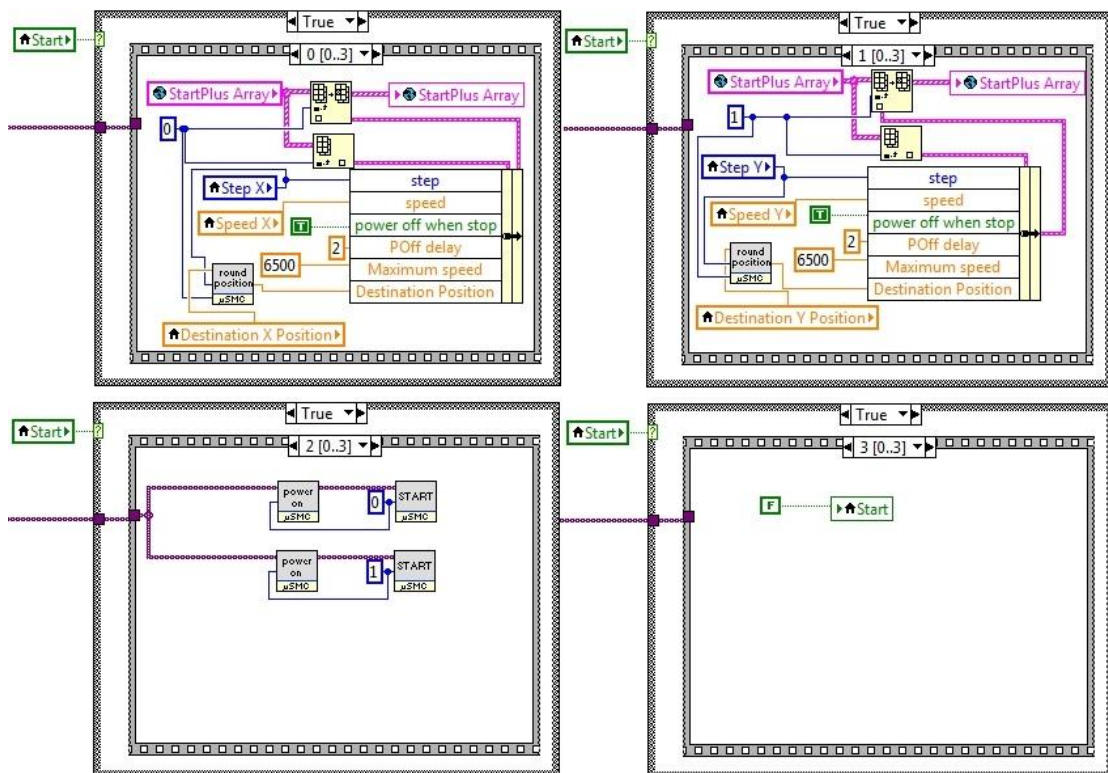
Überwachung:



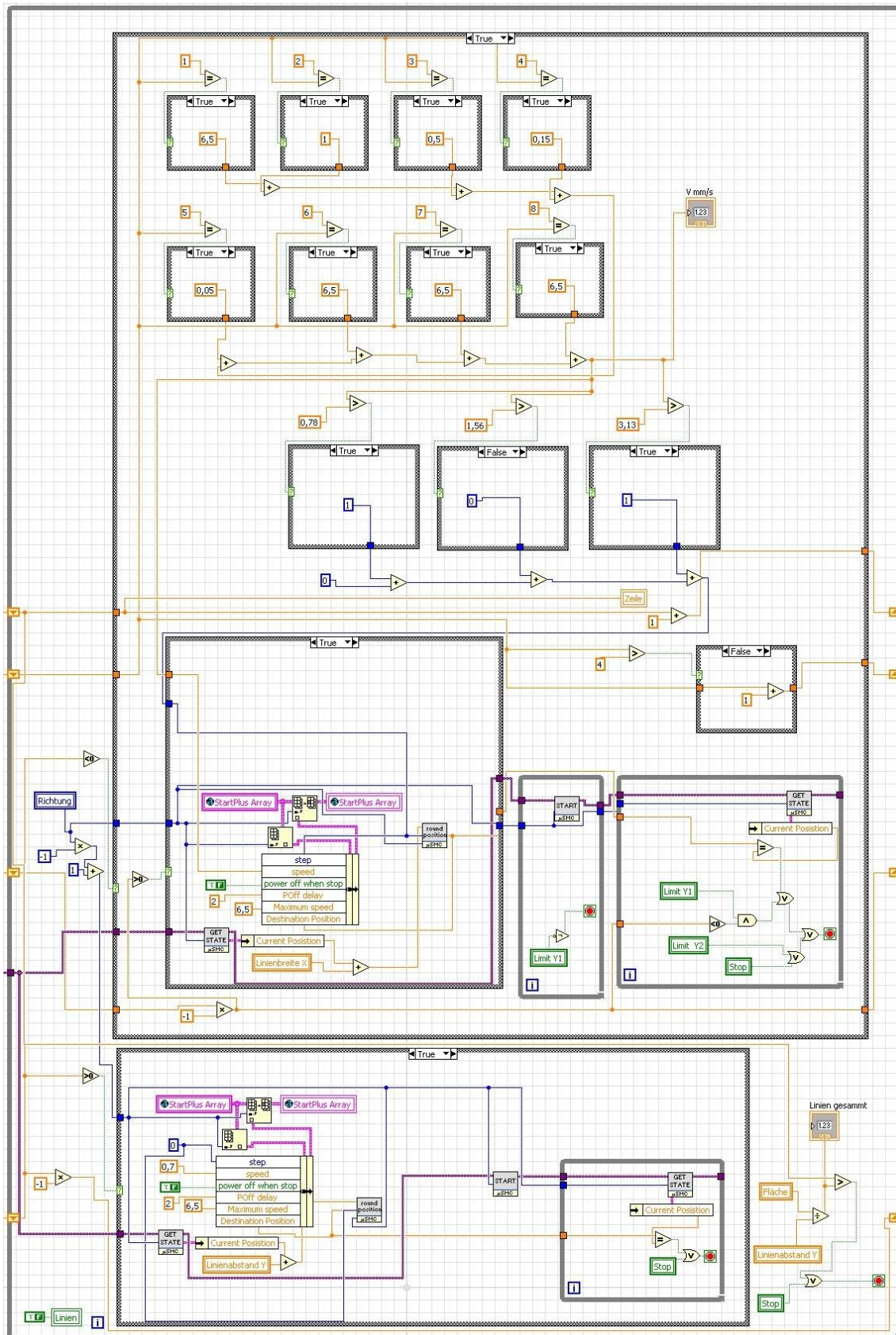
Position setzen, Motoren stoppen, Haltestrom abschalten:



Eingestellte Position anfahren:



Linien mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten fahren:



Leistungsverlust des Strukturierungsaufbaus

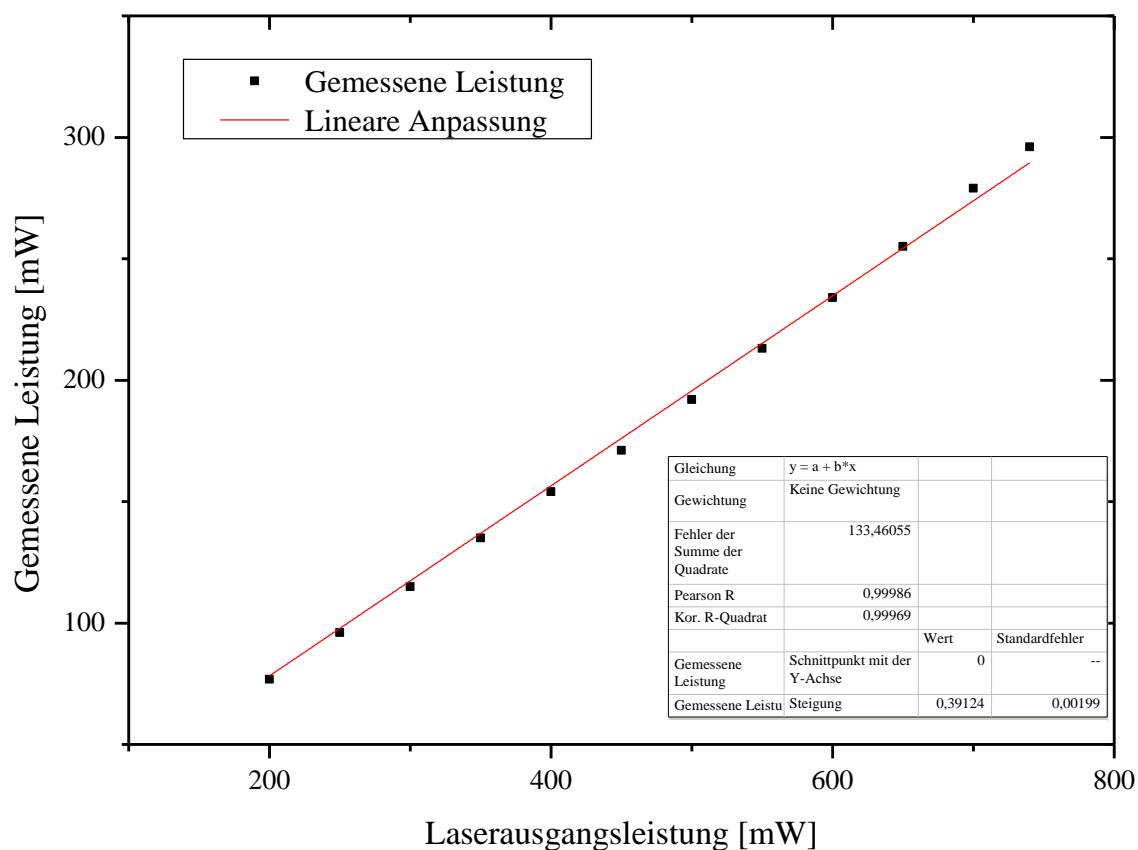


Abb. 49: Leistungsverlust des Strukturierungsaufbaus. Nach dem Objektiv gemessene Leistung aufgetragen über der Laserausgangsleistung. Es ergibt sich eine Transmission von 61 %.

Literaturverzeichnis

1. I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. 1. *J. Am. Chem. Soc.* (1917), 39 (9), S. 1848-1906.
2. K. Blodgett. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *J. Am. Chem. Soc.* (1935), 57 (6), S. 1007-1022.
3. W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman. Oleophobic Monolayers. I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid Interface Sci.* (1946), 1, S. 513-536.
4. J. Sagiv. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* (1980), 102 (1), S. 92-98.
5. F. Gholamrezaie, S. G. J. Mathijssen, E.C.P. Smith, T. C. T. Geuns, P. A. v. Hal, S. A. Ponomarenko, H.-G. Flesch, R. Ressel, E. Cantatore, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw. Ordered Semiconducting Self-Assembled Monolayers on Polymeric Surfaces Utilized in Organic Integrated Circuits. *Nano Lett.* (2010), 10 (6), S. 1998-2002.
6. R. Maboudian, W. R. Ashurst, and C. Carraro. Self-assembled monolayers as anti-stiction coatings for MEMS: characteristics and recent developments. *Sens. Actuators A.* (2000), 82, S. 219-223.
7. P. Jiang, S.-Y. Li, H. Sugimura, and O. Takai. Pattern design in large area using octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers as resist material. *Applied Surface Science.* (2006), 252 (12), S. 4230-4235.
8. W. Khalid, M. E. Helou, T. Murböck, Z. Yue, J. Montenegro, K. Schubert, G. Göbel, F. Lisdat, G. Witte, and W. J. Parak. Immobilization of Quantum Dots via Conjugated Self-Assembled Monolayers and Their Application as a Light-Controlled Sensor for the Detection of Hydrogen Peroxide. *ACS Nano.* (2011), 5 (12), S. 9870-9876.
9. J. A. Lim, W. H. Lee, H. S. Lee, J. H. Lee, Y.D. Park, and K. Cho. Self-Organization of Ink-jet-Printed Triisopropylsilylethynyl Pentacene via Evaporation-Induced Flows in a Drying Droplet. *Adv. Funct. Mater.* (2008), 18 (2), S. 229-234.

10. P. E. Laibinis, and G. M. Whitesides. Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114 (23), S. 9022-9028.
11. A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann, and G. Friedbacher. Investigation of the Role of the Interplay between Water and Temperature on the Growth of Alkylsiloxane Submonolayers on Silicon. *Langmuir*. (2004), 20, S. 5599-5604.
12. B. C. Bunker, R. W. Carpick, R. A. Assink, M. L. Thomas, M. G. Hankins, J. A. Voigt, D. Sipola, M. P. de Boer, and G. L. Gulley. The Impact of Solution Agglomeration on the Deposition of Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*. (2000), 16, S. 7742-7751.
13. C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung, and R. Maboudian. Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. B.* (1998), 102, S. 4441-4445.
14. L. N. Mitchon, and J. M. White. Growth and analysis of octadecylsiloxane monolayers on Al₂O₃. *Langmuir*. (2006), 22, S. 6549-6554.
15. T. Balgar, R. Bautista, N. Hartmann, and E. Hasselbrink. An AFM study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane monolayer on oxidized silicon. *Surface Science*. (2003), 532-535, S. 963-969.
16. N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, and N. B. Larsen. Effect of Solvents and Concentration on the Formation of a Self-Assembled Monolayer of Octadecylsiloxane on Silicon (001). *Langmuir*. (2003), 19, S. 1182-1188.
17. J. Dong, A. Wang, K.Y. S. Ng, and G. Mao. Self-assembly of octadecyltrichlorosilane monolayers on silicon-based substrates by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. (2006), 515, S. 2116-2122.
18. M. H. Choi, S. H. Han, S. H. Lee, D. J. Choo, J. Jang, and S. K. Kwon. Effect of active layer thickness on environmental stability of printed thin-film transistor. *Organic Electronics*. (2009), 10, S. 421-425.
19. Y. Harada, G. S. Girolami, and R. G. Nuzzo. Growth kinetics and morphology of self-assembled monolayers formed by contact printing 7-octenyltrichlorosilane and octadecyltrichlorosilane on Si(100) wafers. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids*. (2004), 20, S. 10878-10888.
20. T. Pompe, A. Fery, and S. Herminghaus. Measurement of contact line tension by analysis of the three-phase boundary with nanometer resolution. [Buchverf.] JS.

- Laskowski, K.L. Mittal J Dreich. *Apparent and Microscopic Contact Angles*. Utrecht, Boston, Köln, Tokyo : VSB, (2000), S. 3-12.
21. A. Benor, A. Hoppe, V. Wagner, and D. Knipp. Microcontact printing and selective surface dewetting for large area electronic applications. *Thin Solid Films*. (2007), 515, S. 7679-7682.
22. Y. Harada, G. S. Girolami, and R. G. Nuzzo. Catalytic Amplification of Patterning via Surface-Confined Ring-Opening Metathesis Polymerization on Mixed Primer Layers Formed by Contact Printing. *Langmuir*. (2003), 19 (12), S. 5104–5114.
23. M. Wang, K. M. Liechti, Q. Wang, and J. M. White. Self-Assembled Silane Monolayers: Fabrication with Nanoscale Uniformity. *Langmuir*. (2005), 21, S. 1848-1857.
24. B. G. Eynon, and B. Wu. *Photomask fabrication technology*. New York : McGraw-Hill, (2005).
25. A. Sridhar¹, T. Blaudeck, and R. R. Baumann. Inkjet Printing as a Key Enabling Technology for Printed Electronics. *Material Matters*. 2009, 6, S. 12-15.
26. N. Hartmann, T. Balgar, R. Bautista, and S. Franzka. Direct laser patterning of octadecylsiloxane monolayers on surface-oxidized silicon substrates: Indications for a photothermal excitation mechanism. *Surf. Sci*. (2006), 600, S. 4034-4038.
27. N. G. Yaroslavsky. *Russian Journal of Physical Chemistry*. (1950), 24, S. 68.
28. L. T. Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf. A*. (2000), 173, S. 1-38.
29. R. K. Iler. *The Chemistry of Silica*. New York : Wiley, (1979).
30. I. Chuang, D. R. Kinney, and G. E. Maciel. Interior hydroxyls of the silica gel system as studied by silicon CP-MAS NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc*. (1993), Bd. 115, S. 8695-8705.
31. S. Ong, X. Zhao, and K. B. Eisenthal. Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface. *Chemical Physics Letters*. (1992), 191, S. 327-335.
32. H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, B. Basnar, M. Vallant, and G. Friedbacher. Substrate Effects on the Formation of Alkylsiloxane Monolayers. *Langmuir*. (1999), 15 (6), S. 1899-1901.

33. J. D. Madeley, and R. C. Richmond. A Procedure for Determinating the Concentration of Hydroxyl Groups on Silica Surfaces. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. (1972), 389, S. 92-96.
34. S. R. Wasserman, Y. Tao, and G. M. Whitesides. Structure and Reactivity of Alkylsiloxane Monolayers Formed By Reaction of Alkyltrichlorosilanes on Silicon Substrates. *Langmuir*. (1989), 5, S. 1074-1087.
35. J. Dabrowski, and H. Müssig. *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces: World Scientific*. Singapore, River Edge (USA), London (GB): World Scientific Publishing Co., (2000).
36. D. L. Allara, A. N. Parikh, and F. Rondelez. Evidence for a Unique Chain Organization in Long Chain Silane Monolayers Deposited on Two Widely Different Solid Substrates. *Langmuir*. (1995), 11 (7), S. 2357-2360.
37. V. Dugas, and Y. Chevalier. Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica. *J. Colloid Interface Sci.* (2003), 264, S. 354.
38. H. E. Bergna. *The Colloid Chemistry of Silica*. Washington DC: American Chemical Society, (1994).
39. W. Olthuis, and P. Bergveld. On the Charge Storage and Decay Mechanism in Silicon Dioxide Electrets. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. (1992), 27, S. 691-697.
40. L. T. Zhuravlev. Concentration of Hydroxyl Groups on The Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir*. (1987), 3, S. 316-318.
41. Y. L. Chen, S. Chen, C. Frank, and J. Israelachvili. Molecular mechanisms and kinetics during the self-assembly of surfactant layers. *Journal of Colloid and Interface Science*. (1992), 153, S. 244-265.
42. S. Desbief, L. Patrone, D. Goguenheim, D. Guérin, and D. Vuillaume. Impact of chain length, temperature, and humidity on the growth of long alkyltrichlorosilane self-assembled monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2011), 13, S. 2870-2879.
43. D. Polster, H. Graaf, T. Baumgärtel, and C. v. Borczyskowski. Beyond Cassie's Law: A Theoretical and Experimental Study of Mixed Alkyl Monolayers. *Langmuir*. (2010), 26 (11), S. 8301-8308.
44. A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*. (1996), 96, S. 1533-1554.

45. H. Sugimura, and N. Nakagiri. Force microscopy imaging of photopatterned organosilane monolayers. *Appl. Phys. A.* (1998), 66, S. 427-430.
46. I. Tabushi, K. Kurihara, K. Naka, K. Yamamura, and H. Hatakeyama. Supramolecular sensor based on SnO₂ electrode modified with octadecylsilyl monolayer having molecular binding sites. *Tetrahedron Letters.* (1987), 28, S. 4299-4302.
47. H. Sugimura, O. Takai, and N. Nakagiri. Scanning probe lithography for electrode surface modification. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* (1999), 473, S. 230-234.
48. S. S. Cheng, D.A. Scherson, and C. N. Sukenik. In situ observation of monolayer self-assembly by FTIR/ATR. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114, S. 5436-5437.
49. R. G. Nuzzo, and D. L. Allara. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* (1983), 105 (13), S. 4481-4483.
50. H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, and H. Hoffmann. Formation of Ultrathin Films at the Solid-Liquid Interface Studied by In Situ Ellipsometry. *Journal of Colloid and Interface Science.* (1999), 212, S. 545-552.
51. Y. Cheng, B. Zheng, P. Chuang, and S. Hsieh. Solvent Effects on Molecular Packing and Tribological Properties of Octadecyltrichlorosilane Films on Silicon. *Langmuir.* (2010), 26, S. 8256-8261.
52. T. Manifara, A. Rezaee, M. Sheikhzadeh, and S. Mittler. Formation of uniform self-assembly monolayers by choosing the right solvent: OTS on silicon wafer, a case study. *Applied Surface Science.* (2008), 254 (15), S. 4611-4619.
53. J. Foisner, A. Glaser, J. Kattner, H. Hoffmann, and G. Friedbacher. Atomic Force Microscopy Investigation of the Growth of Different Alkylsiloxane Monolayers from Highly Different Alkylsiloxane Monolayers from Highly. *Langmuir.* (2003), 19, S. 3741-3746.
54. T. Leitner, G. Friedbacher, T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, and H. Hoffmann. Investigations of the Growth of Self-Assembled Octadecylsiloxane. *Mikrochim. Acta.* (2000), 133, S. 331-336.
55. D. K. Schwartz, S. Steinberg, J. Israelachvili, and J.A.N. Zasadzinski. Growth of a Self-Assembled Monolayer by Fractal Aggregation. *Phys. Rev. Lett.* (1992), 69, S. 3354-3357.

56. J. T. Woodward, I. Doudevski, H. D. Sikes, and D. K. Schwartz. Kinetics of Self-Assembled Monolayer Growth Explored via Submonolayer Coverage of Incomplete Films. *J. Phys. Chem. B.* (1997), 101, S. 7535-7541.
57. C. Krasselt. Der Einfluss von Grenzflächen auf photoinduzierte Ladungslokalisierung. *Diplomarbeit*. TU Chemnitz (2009).
58. Y. Wang, and M. Lieberman. Growth of Ultrasooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂. *Langmuir*. (2003), 19, S. 1159-1167.
59. A. N. Parikh, M. A. Schivley, E. Koo, K. Seshadri, D. Aurentz, K. Mueller, and D. L. Allara. n-alkylsiloxanes: From single monolayers to layered crystals. The formation of crystalline polymers from the hydrolysis of n-octadecyltrichlorosilane. *J. Am. Chem. Soc.* (1997), 119, S. 3135-3143.
60. L. Chen, Y. Tsai, C. Liu, D. Chiou, and M. Yeh. Effect of water content in solvent on the critical temperature in the formation of self-assembled hexadecyltrichlorosilane monolayers on mica. *Chemical Physics Letters*. (001), 346, S. 241-245.
61. R. R. Rye. Transition Temperatures for n-Alkyltrichlorosilane Monolayers. *Langmuir*. (1997), 13 (9), S. 2588-2590.
62. A. B. D. Cassie. Contact Angles. *Discussion of the Faraday Society*. (1948), 3, S. 11-16.
63. M. Fujii, S. Sugisawa, K. Fukada, T. Kato, T. Shirakawa, and T. Seimiya. Packing of Hydrocarbon and Perfluorocarbon Chains Planted on Oxidized Surface of Silicon As Studied by Ellipsometry and Atomic Force Microscopy. *Langmuir*. (1994), 10, S. 984-987.
64. N. Tillman, A. Ullman, and T. L. Penner. Formation of Multilayers by Self-Assembly. *Langmuir*. (1989), 5, S. 101-111.
65. S. A. Kulkarni, S.A. Mirji, A.B. Mandale, and K. P. Vijayamohanan. Thermal stability of self-assembled octadecyltrichlorosilane monolayers on planar and curved silica surfaces. *Thin Solid Films*. (2006), 496, S. 420-425.
66. P. C. Hiemenz, and R. Rajagopalan. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. New York : Marcel Dekker, Inc., (1997).
67. W. A. Zisman. Influence of constitution on adhesion. *Industrial and Engineering Chemistry*. (1963), 55 (10), S. 18-38.

68. F. M. Fowkes. Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*. (1964), 56, S. 40-52.
69. D. K. Owens, and R. Wendt. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. (1969), 13, S. 1741-1747.
70. D. H. Kaelble. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *The Journal of Adhesion*. (1970), 2, S. 66-81.
71. W. Rabel. Liquid surfaces in theory and application. *Physikalische Blätter*. (1977), 33, S. 151.
72. E. Bonaccorso, and H.-J. Butt. Microdrops on Atomic Force Microscope Cantilevers: Evaporation of Water and Spring Constant Calibration. *J. Phys. Chem. B*. (2005), 109 (1), S. 253-263.
73. H. Y. Erbil, G. McHale, and M. I. Newton. Drop Evaporation on Solid Surfaces: Constant Contact Angle Mode. *Langmuir*. 2002, 18, S. 2636-2641.
74. H. Y. Erbil, and R.A.Meric. Evaporation of Sessile Drops on Polymer Surfaces: Ellipsoidal Cap Geometry. *J. Phys. Chem. B*. (1997), 101, S. 6867-6873.
75. H. Hu, and R. G. Larson. Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *J. Phys. Chem. B*. (2002), 106, S. 1334-1344.
76. H. Hu, and R. G. Larson. Analysis of the Effects of Marangoni Stress on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir*. (2005), 21, S. 3972-3980.
77. J. Winter. *Kinetik des Blasenwachstums*. München: Herbert Utz Verlag Wissenschaft, (1998).
78. R. G. Picknett, and R. J. Bexon. The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *J. Colloid Interface Sci*. (1977), 61 (2), S. 336-350.
79. K. S. Birdi, D. T. Vu, and A. Winter. A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface. *J. Phys. Chem*. (1989), 93 (9), S. 3702-3703.
80. H. K. Dhavaleswarapu, C. P. Migliaccio, S. V. Garimella, and J. Y. Murthy. Experimental Investigation of Evaporation from Low-Contact-Angle Sessile Droplets. *Langmuir*. (2010), 26 (2), S. 880-888.
81. S. M. Rowan, M. I. Newton, and G. McHale. Evaporation of microdroplets and the wetting of solid surfaces. *J. Phys. Chem*. (1995), 99 (35), S. 13268-13271.

82. C. Bourges-Monnier, and M. E. R. Shanahan. Influence of Evaporation on Contact Angle. *Langmuir*. (1995), 11 (7), S. 2820-2829.
83. C. Czeslik, H. Seemann, and R. Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. Wiesbaden : Teubner Verlag, (2007).
84. W. J. Moore. *Grundlagen der physikalischen Chemie*. Berlin, New York : de Gruyter, (1990).
85. D. Jang, D. Kim, and J. Moon. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir*. (2009), 25, S. 2629-2635.
86. B. Derby, and N. Reis. Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions. *MRS Bulletin*. (2003), 28, S. 815-818.
87. N. Reis, C. Ainsley, and B. Derby. Ink-jet delivery of particle suspensions by piezoelectric droplet ejectors. *J. Appl. Phys.* (2005), 97, S. 094903 1-6.
88. Merck KGaA. Sicherheitsdatenblatt Anisol, spektroskopisch. *merck-chemicals.de*. [Online] [Zitat vom: 15. 11 2011.]
89. Merck KGaA. Sicherheitsdatenblatt Mesitylen, spektroskopisch. *merck-chemicals.de*. [Online] [Zitat vom: 15. 11 2011.]
90. Merck KGaA. Sicherheitsdatenblatt Toluol, spektroskopisch. *merck-chemicals.de*. [Online] [Zitat vom: 10. 01 2012.]
91. Merck KGaA. Sicherheitsdatenblatt o-Xylol, spektroskopisch. *merck-chemicals.de*. [Online] [Zitat vom: 15. 11 2011.]
92. Merck KGaA. Sicherheitsdatenblatt p-Xylol, spektroskopisch. *merck-chemicals.de*. [Online] [Zitat vom: 15. 11 2011.]
93. W.-L. Weng, Y.-C. Chang, and C.-P. Huang. Densities and Viscosities for Binary Mixtures of Anisole. *J. Chem. Eng. Data*. (1999), 44, S. 998-1001.
94. M. J. Assael, J. H. Dymond, S. K. Polimatidou, and E. Vogel. Measurements of the Viscosity of Toluene + Mesitylene Mixtures at Pressures Up to 55 Mpa. *International Journal of Thermophysics*. (1992), 13 (5).
95. J. J. Jasper. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. (1972), 1, S. 841.

96. D.-Y. Shin, and P. J. Smith. Theoretical investigation of the influence of nozzle diameter variation on the fabrication of thin film transistor liquid crystal display color filters. *J. Appl. Phys.* (2008), 103, S. 114905.
97. J. Perelaer, P. J. Smith, M. M. P. Wijnen, E. v. d. Bosch, R. Eckardt, P. H. J. M. Ketelaars, and U. S. Schubert. Droplet Tailoring Using Evaporative Inkjet Printing. *Macromol. Chem. Phys.* (2009), 210, S. 387-393.
98. J. Wend. *Bachelorarbeit*. TU-Chemnitz: Institut für Print- und Medientechnik, (2010).
99. A. M. Briones, J. S. Ervin, S.A. Putnam, L. W. Byrd, and L. Gschwender. Micrometer-Sized Water Droplet Impingement Dynamics and Evaporation on a Flat Dry Surface. *Langmuir*. (2010), 26 (16), S. 13272-13286.
100. S. Schubert. Untersuchung der Diffusion und der Anbindung von Farbstoffen an nanostrukturierten Grenzflächen. *Diplomarbeit*. TU-Chemnitz (2010).
101. N. Hartmann, B. Klingebiel, T. Balgar, S. Franzka, and E. Hasselbrink. Laser-induced local dehydroxylation on surface-oxidized silicon substrates: mechanistic aspects and prospects in nanofabrication. *Appl. Phys. A*. (2009), 94, S. 95-103.
102. T. Balgar, S. Franzka, and N. Hartmann. Laser-assisted decomposition of alkylsiloxane monolayers at ambient conditions: rapid patterning below the diffraction limit. *Appl. Phys. A*. (2006), 82, S. 689-695.
103. R. Maoz, S. R. Cohen, and J. Sagiv. Nanoelectrochemical Patterning of Monolayer Surfaces: Toward Spatially Defined Self-Assembly of Nanostructures. *Advanced Materials*. (1999), 11 (1), S. 55-61.
104. M. Ara, H. Graaf, and H. Tada. Nanopatterning of alkyl monolayers covalently bound to Si(111) with an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* (2002), 80 (14), S. 2565-2567.
105. E. Hecht. *Optik*. München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, (2005).
106. W. Demtröder. *Elektrizität und Optik*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, (2006).
107. J. Eichler, and H. J. Eichler. *Laser Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. Heidelberg, Dordrecht, London, New York : Springer-Verlag, (2010).
108. T. M. Balgar. *Laserstrukturierung von Alkylsiloxanmonoschichten auf Siliziumsubstraten im Submikrometerbereich*. Universität Duisburg-Essen (2005).

109. Merck KGaA. Sicherheitsdatenblatt Quarz. *merck-chemicals.de*. [Online] [Zitat vom: 03. 02 2012.]
110. A. Horch. Schriftliche Mitteilung. *Carl Zeiss MicroImaging*. Jena (2009).
111. C. Belgardt, T. Baumgärtel, T. Blaudeck, H. Graaf, and C. v. Borczyskowski. Chemical Modification of Substrate Surfaces by Silane Molecules. *Proceedings of Printing Future Days 2009*. (2009), S. 375-382.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Beispiel einer Hydroxylation und Dehydroxylation auf Siliziumoxid.	5
Abb. 2: Silanolgruppenkonstellationen, die auf Siliziumoxid möglich sind.	5
Abb. 3: Temperaturabhängige Dehydroxylationsstufen von Siliziumoxid.	6
Abb. 4: Anzahl der Publikationen pro Jahr zum Thema SAMs.	8
Abb. 5: Struktur- und Summenformel von Octadecyltrichlorisilan (OTS).	8
Abb. 6: Reaktionsmechanismus zur Bildung einer OTS-Monolage	10
Abb. 7: AFM-Bilder von Siliziumsubstraten mit Inseln (Grafik aus <i>Balgar et al. [15]</i>).	12
Abb. 8: Inselbedeckung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit	13
Abb. 9: Thermische Stabilität einer OTS-Monolage	14
Abb. 10: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.	15
Abb. 11: Schema der Kohäsionskräfte auf Teilchen.	17
Abb. 12: Schematische Darstellung des <i>Youngschen</i> Gleichgewichts:.....	17
Abb. 13: Die möglichen Benetzungsfälle in schematischer Darstellung.	18
Abb. 14: Schematischer Aufbau des Kontaktwinkelmessgerätes <i>OCA20</i>	19
Abb. 15: Wechselwirkungen zwischen permanenten und induzierten Dipolen.....	20
Abb. 16: Berechnung des dispersiven und polaren Anteils der Oberflächenspannung nach <i>OWRK</i>	22
Abb. 17: Kugel mit Kugelkappe.	24
Abb. 18: Lösungen der Funktionen $f\theta$ (modifiziert aus <i>Erbil et al. [73]</i>).	27
Abb. 19: Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Oberflächenkrümmung	29
Abb. 20: Sequenzen der Tropfenbildung an der Düsenöffnung	30
Abb. 21: Videoauswertungsalgorithmus angewendet auf das 13. Bild aus <i>Mesitylen.avi</i>	33
Abb. 22: Anpassung einer Parabel an ein Kreissegment mit Kontaktwinkel von 20°	34
Abb. 23: Lösungsmitteltropfen 0,5 mM OTS in Mesitylen im Dropwatcher	36
Abb. 24: Verdunstung von 50 nl Lösungsmitteltropfen.	39
Abb. 25: Kontaktwinkel über Verdunstungsdauer von Lösungsmitteltropfen.	40
Abb. 26: Netzdiagramm der Eigenschaften der Lösungsmittel.	41
Abb. 27: Anzahl der Bilder mit demselben Kontaktwinkel.	42
Abb. 28: Tropfenvolumen von Mesitylen mit angepasster Funktion und Residuum. ...	43
Abb. 29: Theoretischer Verlauf der Volumenabnahme und der Konzentration für einen 10 pl Lösungsmitteltropfen beim Verdunsten.	45
Abb. 30: Vergleich der Verdunstung nach <i>Erbil</i> [74] mit Experiment.	46
Abb. 31: AFM-Messungen des OTS-Inselwachstums für variable Zeiten und Konzentrationen.	48
Abb. 32: Wasserkontaktwinkel für Kurzzeitbeschichtung der Proben	49

Abb. 33: Einwirkzeitabhängige Wasserkontaktwinkel für verschiedene Lösungsmittel.	50
Abb. 34: Photographische Aufnahmen der unterschiedlichen Benetzung von Kondenswasser auf bedruckten Proben.	51
Abb. 35: Negativ einer photographischen Aufnahme der unterschiedlichen Benetzung von Kondenswasser auf bedruckter Probe.	52
Abb. 36: AFM-Messungen der Topographie der bedruckten Proben.	53
Abb. 37: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur des Si/SiO ₂ -Substrats.....	59
Abb. 38: Gaußförmiges Temperaturprofil und Linienbreite	61
Abb. 39: Versuchsaufbau zur Laserstrukturierung.	64
Abb. 40: <i>LabView</i> -Programmoberfläche zur Steuerung des Verschiebetisches.	65
Abb. 41: Siliziumsubstrat mit strukturierter OTS-Schicht und Ethanolfilm.	67
Abb. 42: AFM-Messung an strukturierter Probe mit OTS-Schicht vor Umbau der Versuchsanordnung.	69
Abb. 43: AFM-Messung nach Strukturierungsversuch an unbeschichteter Probe.	70
Abb. 44: AFM-Messung an strukturierter Probe mit OTS-Schicht nach Umbau der Versuchsanordnung.	71
Abb. 45: AFM-Messung der Topographie. Geschwindigkeitsabhängige Linienbreite.	72
Abb. 46: Linienbreite in Abhängigkeit von Laserleistung und Schreibgeschwindigkeit (modifiziert nach <i>Balgar et al. [102]</i>).	73
Abb. 47: Linienbreite in Abhängigkeit von Laserleistung und Schreibgeschwindigkeit bestimmt aus dem Experiment.	73
Abb. 48: 260 nm Polystyrolkugeln in hydrophilen strukturierten Linien einer Probe mit OTS-Schicht.	75
Abb. 49: Leistungsverlust des Strukturierungsaufbaus.	109

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Konzentration OTS in Mesitylen.	36
Tabelle 2: Übersicht der Druckparameter.	37
Tabelle 3: Übersicht über die Eigenschaften der Lösungsmittel.	38
Tabelle 4: Übersicht über die ausgewerteten Tropfenvideos.	40
Tabelle 5: Verdunstungsabschätzung des Mesitylentropfens während der Flugphase. .	44
Tabelle 6: Abschätzung der Kontaktzeit des Mesitylentropfens.	46
Tabelle 7: Übersicht über die Kontaktwinkel der bedruckten Substrate.	54
Tabelle 8: Berechnung der Wasserkontaktwinkel (WKW) nach <i>Cassie</i>	55

Danksagung

Mein ausdrücklicher Dank gilt zuerst Herrn Prof. Dr. Christian von Borczyskowski für die Möglichkeit der Bearbeitung des Themas und die hervorragenden Arbeitsbedingungen. Die fachlichen Diskussionen mit ihm und seine Denkanstöße waren sehr hilfreich.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Herrn Prof. Dr. Peter Häussler.

Der gesamten Professur Optische Spektroskopie und Molekülphysik möchte ich für die angenehme Zusammenarbeit, die Unterstützung und das ungeteilte Interesse an meiner Arbeit danken.

Meinen Betreuern Dr. Harald Graaf und Dr. Thomas Blaudeck danke herzlich. Durch die zahllosen Gesprächen, Ratschlägen und Ideen wurde maßgeblich die Qualität der Arbeit gesteigert. Thomas Blaudeck gilt mein zusätzlicher Dank für seine Unterstützung in den für ihn schwierigen Zeiten. Ich wünsche ihm gute Besserung!

Thomas Baumgärtel sei herzlich für die Unterstützung bei den Messungen, die Diskussionen zum Thema und seine hilfsbereit Art gedankt.

Für die Betreuung und Durchführung der Druckversuche sowie die Beratung bei drucktechnischen Fragen danke ich Enrico Sowade.

Lutz Feige ermöglichte immer eine schnelle Behebung technischer Probleme. Dafür sei Ihm herzlich gedankt.

Mein weiterer Dank gilt Frau Kornelia Dostmann für die Unterstützung in administrativen Belangen.

Sebastian Scholz danke ich für das akribische Lektorat und die Betrachtung der Arbeit aus einer fachfremden Perspektive.

Selbstredend möchte ich meiner Familie danken, besonders meiner Frau Katja für die immerwährende Unterstützung.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sämtliche wissentlich verwendeten Textausschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Chemnitz, 1. März 2012

Christian Belgardt